



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CATALIZADORES TRIMETÁLICOS DE W, Fe Y Mo PARA
DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMPUESTOS
DIBENZOTIOFÉNICOS PRESENTES EN DIÉSEL**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

EDUARDO TOSKI DE ANGEL



CIUDAD DE MÉXICO

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Luis Cedeño Caero**
VOCAL: **Profesor: Rodolfo Ruíz Trejo**
SECRETARIO: **Profesor: Hugo Ortiz Moreno**
1er. SUPLENTE: **Profesor: Héctor Javier Martínez Grimaldo**
2° SUPLENTE: **Profesor: Anna Kozina**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS, UNICAT, LABORATORIO 225, EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

DR. LUIS CEDEÑO CAERO

SUSTENTANTE:

EDUARDO TOSKI DE ANGEL

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto DGAPA IN115317, PAIP-FQ-UNAM y el subprograma 127 "Formación básica en investigación, por el apoyo económico otorgado durante este proyecto.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	1
Introducción.....	1
CAPÍTULO 2	5
Antecedentes	5
2.1 Contaminación atmosférica.....	5
2.2 Compuestos de azufre en el petróleo	7
2.3 Hidrodesulfuración (HDS)	9
2.4 Desulfuración oxidativa (ODS)	12
2.4.1 Agente oxidante	15
2.4.2 Disolventes de extracción	15
2.4.3 Catalizadores	16
2.5 Objetivos	22
2.5.1 Objetivo general.....	22
2.5.2 Objetivos particulares	22
CAPÍTULO 3	23
Desarrollo experimental	23
3.1 Preparación de los catalizadores	23
3.1.1 Catalizadores bimetálicos W y Fe.....	24
3.1.2 Catalizadores trimetálicos de Mo, W y Fe.....	25
3.2 Caracterización de catalizadores	27
3.2.1 Reducción a temperatura programada (TPR).....	27
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).....	28
3.2.3 Medición de propiedades texturales	29
3.3 Pruebas de actividad catalítica	30
CAPÍTULO 4	33
Resultados y análisis de resultados	33
4.1 Caracterización de catalizadores	33
4.1.1 Propiedades texturales de los catalizadores.....	33
4.1.2 Análisis elemental y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	36

4.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR)	42
4.2 Pruebas de actividad catalítica	53
4.2.1 Pruebas de actividad catalítica de catalizadores bimetálicos	53
4.2.2 Pruebas de actividad catalítica de catalizadores trimetálicos con alto contenido de hierro	55
4.2.3 Pruebas de actividad catalítica de catalizadores trimetálicos con bajo contenido de hierro	60
4.2.4 Comparación de la actividad catalítica de los catalizadores monometálicos, bimetálicos y trimetálicos	65
4.2.5 Pruebas de actividad de catalizadores añejados	69
4.3 Discusión general.....	74
CONCLUSIONES.....	77
REFERENCIAS.....	79
Apéndices.....	83
Apéndice 1. Reducción a temperatura programada.....	83
Apéndice 2. Yodometría.....	86
Apéndice 3. Cinética de pseudo-primer orden para ODS	89

CAPÍTULO 1

Introducción

En la actualidad uno de los grandes problemas a nivel mundial es la contaminación ambiental. Una de las principales causas es la quema de combustibles fósiles, la cual genera contaminantes, principalmente contaminantes primarios como son: el monóxido de carbono (CO), los óxidos de azufre (SO_x), los óxidos de nitrógeno (NO_x), los hidrocarburos y el material particulado.

Los SO_x provenientes de la combustión parcial de los combustibles en los motores de vehículos, reaccionan con las moléculas de agua en la atmósfera para dar lugar a la formación de ácido sulfúrico, componente principal de la lluvia ácida.

En otro sentido, el azufre proveniente de la quema de combustibles fósiles envenena a los convertidores catalíticos. Además, los niveles altos de azufre en los procesos de refinería pueden desactivar los catalizadores y provocar corrosión en el equipo.

En consecuencia, las normas se han vuelto más estrictas con el contenido de compuestos organoazufrados provenientes de combustibles. En México la NOM-016-CRE-2016 establece que el contenido de azufre en diésel no debe rebasar el valor de 15 ppm a más tardar el 31 de diciembre de 2018.

Uno de los procesos más utilizados para la desulfuración de combustibles es la hidrosulfuración (HDS), la cual se lleva a cabo tratando con hidrógeno a altas presiones (20-100 atm) y altas temperaturas (320-400°C) en presencia de catalizadores a base de sulfuros de Mo promovidos por Co, Ni u otros metales. Sin embargo, la HDS muestra limitaciones para lograr la remoción de compuestos dibenzotiofénicos como el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) debido a su impedimento estérico, incluso a

condiciones severas (Song, 2013). Como consecuencia se han realizado modificaciones en el proceso convencional de HDS. Entre las propuestas se encuentran mejorar los catalizadores para HDS (Zhang et al., 2017), mejorar la calidad de la alimentación, la instalación de nueva tecnología en el interior del reactor para mejorar el mezclado y operar a condiciones más severas de temperatura y presión (Ismagilow et al., 2011). Sin embargo, todas las soluciones propuestas tienen un costo elevado.

En este contexto el desarrollo de procesos alternativos para cumplir con las especificaciones de ultrabajo contenido de azufre se ha vuelto imperativo. El proceso de desulfuración oxidativa (ODS) destaca como una de las alternativas más atractivas debido a que es complementario al proceso de HDS, ya que los compuestos menos reactivos en HDS (dibenzotiofeno (DBT) y sus alquil sustituidos) son altamente reactivos en ODS. El acoplamiento de estos dos procesos permite alcanzar contenidos de ultrabajo azufre en el diésel (Mjalli et al., 2014). Además, el proceso se puede realizar con equipo convencional de una refinería (Ito et al., 2006), se puede realizar a condiciones de presión atmosférica y temperaturas menores a los 120° C

El proceso de ODS consiste en la oxidación de los compuestos de azufre a sus respectivas sulfonas (en presencia de un agente oxidante y un catalizador) y posteriormente o simultáneamente su remoción (Ismagilow et al., 2011). Se utilizan líquidos polares como disolventes de extracción, el acetonitrilo destaca como disolvente de extracción en el proceso de ODS (Ramírez-Verdusco et al., 2008). Los agentes oxidantes más usados son el peróxido de hidrógeno o hidroperóxidos orgánicos y perácidos, el peróxido de hidrógeno presenta una mayor reactividad (Ismagilow et al., 2011).

El proceso convencional de ODS consiste en 3 fases, dos fases líquidas (combustible y disolvente de extracción) y un catalizador sólido. Los catalizadores para ODS son óxidos de metales de transición (V, W, Mo, Fe, Co o Mn soportados en alúmina, sílice, titanía o zirconia) (Ismagilow et al., 2011).

En este trabajo se realizó el estudio del sistema catalítico trimetálico a base de óxidos tungsteno, molibdeno y hierro, soportado en alúmina, en el proceso ODS; utilizando como agente oxidante el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), con la finalidad de determinar la interacción entre Mo, W y Fe. Para esto se prepararon catalizadores variando el método de impregnación y la cantidad de fase activa.

Los catalizadores se caracterizaron por reducción a temperatura programada (TPR), microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) y medición de propiedades texturales mediante adsorción de nitrógeno.

El sistema de estudio consiste en una mezcla de dibenzotiofeno, 4-MDBT y 4,6-DMDBT (DBT's) disueltos en acetonitrilo (MeCN), los cuales reaccionan catalíticamente con peróxido de hidrógeno en un reactor por lotes. La actividad catalítica se estudió simplificando el proceso de ODS a un sistema de dos fases, una fase líquida (DBT's, MeCN y H_2O_2) y una fase sólida (catalizador).

La actividad catalítica se presenta en términos de conversión de DBT's, la producción de sulfonas y las constantes de rapidez de pseudo primer orden. El avance de la reacción se evaluó por medio de cromatografía de gases haciendo uso de los tiempos de retención de los compuestos. También se utilizó la titulación yodométrica con el objetivo de conocer el consumo de agente oxidante.

En el capítulo dos se presenta la información necesaria para entender el carácter del trabajo, que incluye un panorama general de los motivos por los cuales es necesario desulfurar los combustibles. Además, se discuten las limitaciones que presenta el proceso de desulfuración convencional y las tecnologías emergentes, resaltando la importancia del proceso de ODS como tecnología complementaria al proceso de HDS. Para concluir el capítulo se incluye la revisión bibliográfica sobre la carga óptima de los catalizadores bimetálicos de WMo y MoFe.

En el capítulo tres se expone la metodología experimental: se describe el método de preparación de los catalizadores, se especifican los equipos y condiciones de operación de las caracterizaciones realizadas, se explica en qué consisten las pruebas de actividad y el seguimiento de las reacciones.

En el capítulo cuatro se presentan los resultados obtenidos, así como la discusión de estos. Al final del capítulo se presentan las conclusiones derivadas de este trabajo.

CAPÍTULO 2

Antecedentes

En este capítulo se expone brevemente el fundamento teórico que permitirá ver hacia donde se dirige esta investigación, conocer los problemas ambientales por los cuales se busca la remoción de azufre de combustibles, así mismo se exponen los diversos compuestos de azufre contenidos en el petróleo. Además, se explican las limitantes del proceso HDS para la obtención de combustibles de ultrabajo contenido de azufre, también se explicará porque la ODS es un complemento viable de la HDS.

Por último, se presentan los resultados previos de catalizadores bimetálicos a base de óxidos de W-Mo-Fe, los cuales se tomaron como referencia para seleccionar las cargas adecuadas de cada uno de los metales que permiten una mayor actividad catalítica.

2.1 Contaminación atmosférica

Cualquier actividad vital altamente organizada, en particular la humana, tiende de algún modo a modificar el ambiente que nos rodea. El ambiente tiene la capacidad de amortiguar y regresar a la normalidad estas variaciones, siempre y cuando no se rebasen ciertos límites. En muchos casos se está peligrosamente cerca de rebasarlo. Esto se presenta en el caso donde la emisión de grandes cantidades de sustancias contaminantes en áreas restringidas, en las que los obstáculos, geológicos o artificiales, tales como edificaciones o cordilleras, o condiciones atmosféricas particulares, impiden la dispersión y el recambio. El problema se presenta con especial gravedad en aquellas áreas con elevadas concentraciones industriales o demográficas, como las zonas industriales o las megapolis.

Se entiende por contaminación atmosférica a la acumulación en el aire de sustancias en concentraciones tales que provoquen daños temporales o permanentes en los seres vivos y bienes materiales. La concentración a la cual una sustancia provoca contaminación varía mucho. Si nos fijamos en la cantidad global de todos los contaminantes que se emiten, vemos que son cinco de ellos los que por sí solos aportan más del 95% del total. Estos contaminantes son: el monóxido de carbono (CO), los óxidos de azufre (SO_x), los óxidos de nitrógeno (NO_x), los hidrocarburos y el material particulado.

El dióxido de azufre se genera como emisión tanto de fuentes naturales, como de la combustión de compuestos ricos en azufre. Se señala desde hace décadas al dióxido de azufre (SO₂) y a los óxidos de nitrógeno (NO_x) como responsables en buena medida de la "lluvia ácida" y de la contaminación del aire que afectan a las zonas urbanas e industriales.

En la Figura 2.1 se presentan las reacciones de formación del ácido sulfúrico y ácido nítrico, los principales responsables de la lluvia ácida.

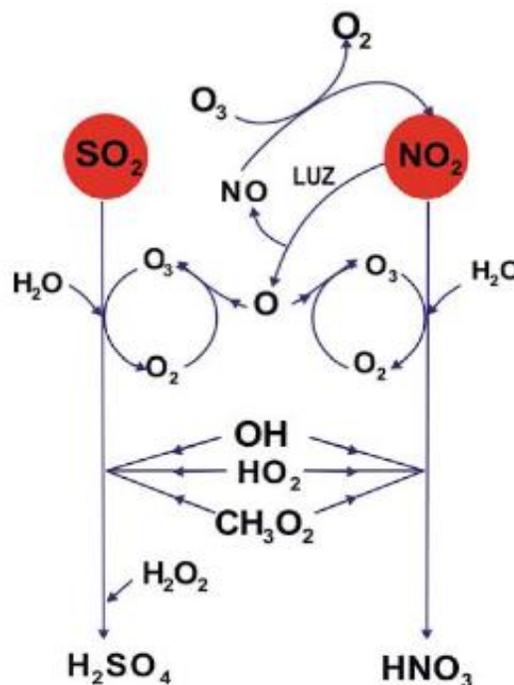


Figura 2.1. Reacciones de formación de los ácidos sulfúrico y nítrico (Doménech, 1991).

Por otra parte, los niveles altos de azufre en el flujo de refinación pueden 1) desactivar los catalizadores de ciertos procesos de refinación, 2) provocar la corrosión en el equipo de refinería y 3) los automóviles se ven afectados por el envenenamiento de sus convertidores catalíticos por la combustión de combustibles que contienen compuestos azufrados (Mjalli et al., 2014).

2.2 Compuestos de azufre en el petróleo

El crudo de petróleo es una mezcla de hidrocarburos, los cuales además de tener átomos de hidrógeno y carbono, también contienen elementos como azufre nitrógeno, oxígeno y metales pesados principalmente hierro, níquel y vanadio (Ramírez-Corredores et al., 2007).

Se prevé que el petróleo seguirá siendo la principal fuente de energía por lo menos hasta 2040, como se observa en la Figura 2.2. La demanda energética mundial crece a medida que la población crece. Se estima que la población aumentará alrededor de 1.7 mil millones para llegar casi a 9.2 mil millones de personas en 2040 (BP, 2018).

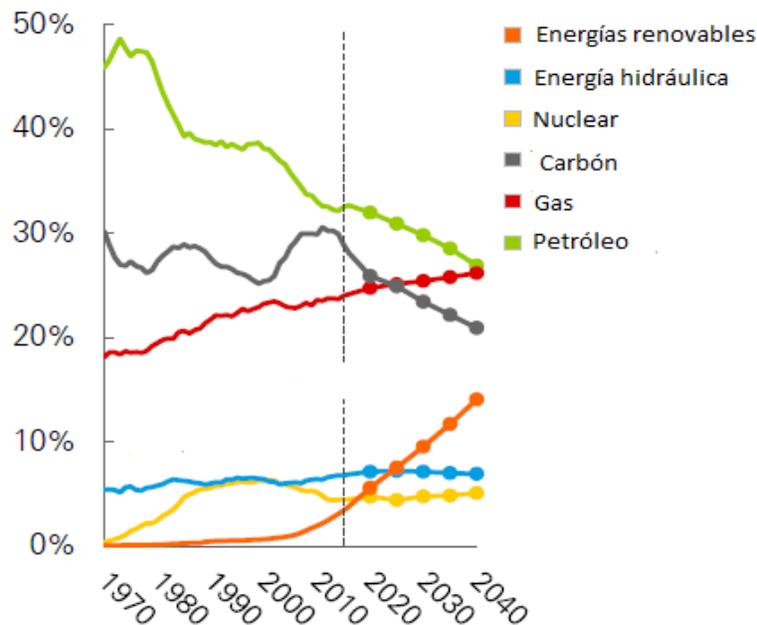


Figura 2.2. Consumo de energía primaria por combustible. Información extraída de BP, 2018.

El aumento en la población se verá reflejado en un aumento en la demanda de crudo que en 2040 podría aumentar en 10 millones de barriles diarios (mbd) con relación a 2015 (Total S. A., 2018). Además, el sector transporte continuará siendo dominado por el petróleo por lo menos hasta el 2040 (Figura 2.3).

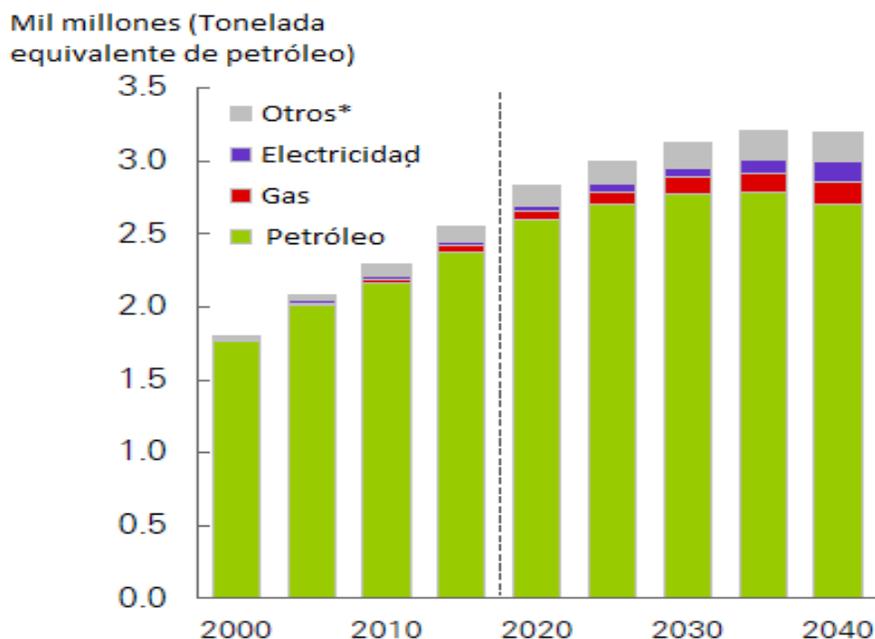


Figura 2.3. Consumo de energía del transporte por tipo de combustible. Información extraída de BP, 2018. * Otros incluye biocombustibles, gas a líquidos, carbón a líquidos e hidrógeno.

El azufre es el tercer elemento más abundante en el petróleo, estando presente en forma de sulfuros, disulfuros, tiofenos, mercaptanos, benzotiofenos y dibenzotiofenos (Waldo et al., 1991).

Los compuestos azufrados se encuentran en todas las fracciones de destilación del crudo. La cantidad de azufre en una fracción de destilación incrementa con un incremento en el rango de destilación. En la Tabla 2.1 se muestra la cantidad de azufre de los diferentes combustibles derivados del petróleo.

Tabla 2.1. Contenido de azufre en combustibles derivados del petróleo (Cedeño, 2013)

Combustible	Rango de destilación	Contenido de S	
		(% peso)	(ppm)
Nafta ligero (gasolina)	25 – 175°C	0.003	30
Nafta pesada (turbosina)	150 – 260	0.035	350
Keroseno (diesel)	235 – 360	0.15	1,500
Gasóleo (carga a FCC)	330 - 380	1.40	14,000

Los crudos que se extraen son cada vez más pesados (menor API) y más amargos (mayor contenido de azufre), por lo que la industria mundial de la refinación deberá evolucionar los procesos convencionales de remoción de azufre para ser capaz de procesar fracciones de crudo más pesadas y de menor calidad.

Para prevenir, restablecer y mantener la calidad de aire, las normas ambientales se han vuelto más estrictas con el contenido de compuestos organoazufrados provenientes de combustibles. La industria mundial de la refinación debe cumplir con regulaciones cada vez más estrictas, especialmente en el combustible diésel debido a su mayor contenido de azufre. El gobierno de china redujo el límite de concentración de azufre en el diésel a 15 ppmw en 2014. En estados Unidos las regulaciones se han establecido en 10 ppmw a partir de 2017 (Yang et al., 2017). En México la NOM-016-CRE-2016 establece que el contenido de azufre en diésel no debe rebasar el valor de 15 ppm a más tardar el 31 de diciembre de 2018.

2.3 Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración es el proceso más utilizado para la desulfuración de combustibles líquidos en refinerías petroleras (Xiao et al., 2014), el proceso consiste en la reacción de los compuestos azufrados con hidrógeno para generar ácido sulfhídrico e hidrocarburos, posteriormente el ácido sulfhídrico se remueve mediante el proceso Claus. La HDS se lleva a cabo a altas presiones (20-60 bar) y

altas temperaturas (320-400°C) en presencia de catalizadores a base de Mo promovidos por Co, Ni u otros metales soportados en alúmina.

El rendimiento en términos de nivel de desulfuración, selectividad y actividad depende de las propiedades del catalizador (concentración de las especies activas, propiedades del soporte, síntesis), las condiciones de reacción (temperatura, presión parcial de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno), naturaleza y concentración de los compuestos de azufre presentes en la corriente de alimentación, reactor y diseño de proceso,

Los compuestos organoazufrados están presentes en casi todas las fracciones de destilación de petróleo crudo. La reactividad de los compuestos organoazufrados varía ampliamente dependiendo de su estructura y del ambiente local del átomo de azufre.

La fracción de petróleo crudo de bajo punto de ebullición contiene principalmente los compuestos organoazufrados alifáticos: mercaptanos, sulfuros y disulfuros. Son muy reactivos en los procesos convencionales de hidrotratamiento y pueden ser fácilmente eliminados del combustible.

Para fracciones de petróleo crudo de elevado punto de ebullición tales como nafta de carga directa pesada, diésel de funcionamiento directo y nafta ligera de FCC, los compuestos organoazufrados preponderantemente contienen anillos tiofénicos (Babich et al., 2003). Los aromáticos azufrados son conocidos como componentes orgánicos refractarios, debido a su coeficiente de transferencia de masa bajo, punto de ebullición alto y peso molecular alto, lo que causa cierta resistencia a la remoción (Vanrysselberghe et al., 1996).

En la Figura 2.4 se presenta una relación cualitativa entre el tipo y el tamaño de las moléculas de azufre en diversas fracciones de destilado de crudo de petróleo y sus reactividades relativas. Donde se observa que las moléculas más pequeñas son las más reactivas, mientras que los compuestos DBT's presentan la menor reactividad (Cedeño, 2013).

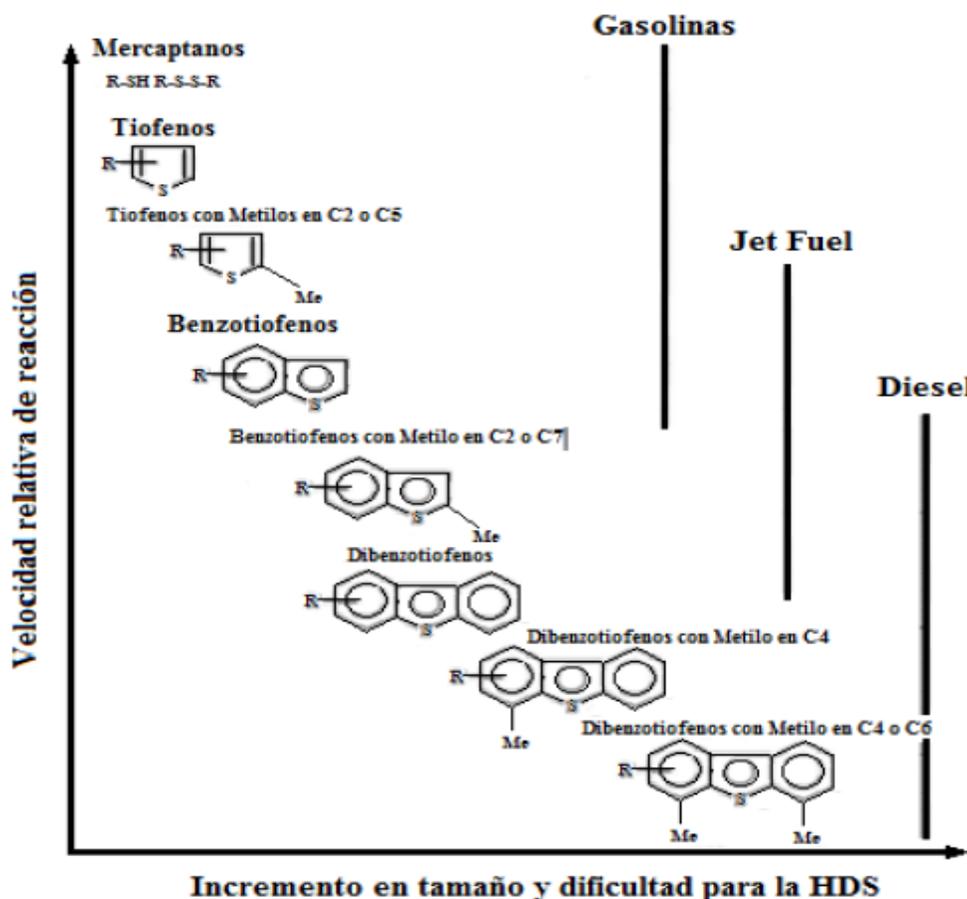


Figura 2.4. Reactividad de los compuestos de azufre en HDS (Song, 2013).

De acuerdo con el nivel de remoción de azufre se pueden diferenciar a la HDS convencional de la HDS profunda:

HDS convencional: Contenido de azufre 350-500 ppm en Diesel

HDS profunda: Contenido de azufre por debajo de 15 ppm en Diesel

La hidrodesulfuración profunda actualmente no pueden producir combustibles con ultra bajo contenido de azufre, manteniendo otros requerimientos del combustible, como son: contenido de oxígeno, presión de vapor, contenido de benceno, contenido total de aromáticos, rango de ebullición, contenido de olefinas de la gasolina, densidad, etc. (Babich et al., 2003).

Las soluciones operativas de hidrotratamiento disponibles son: mejorar la calidad de la alimentación, la mejora del catalizador mediante la nueva generación de

catalizadores, el uso de catalizadores alternativos para potenciar la hidrogenación aromática (Zhang et al., 2017), aumentar la temperatura, lo cual resulta en longitudes de ciclo menores.

Las soluciones de renovación disponibles son: aumentar la presión parcial de hidrógeno aumentando la calidad del gas de reciclado y la instalación de mejoras en el interior del reactor, lo que resulta en un mejor contacto líquido-sólido (Ismagilow et al., 2011).

Todas las soluciones propuestas por la comunidad científica tienen la desventaja de que para lograr el ultra bajo contenido de azufre es necesaria una gran inversión. Por esta razón los métodos alternativos de remoción de azufre de combustibles se han vuelto de gran interés para los investigadores, incluidas las tecnologías que no son de hidrógeno, como: desulfuración oxidativa, adsorción selectiva, extracción con líquidos iónicos, oxidación electroquímica, etc. La mayoría de estos métodos alternativos no han mostrado ser económicamente viables a gran escala.

A continuación, se hablará de una de las tecnologías alternativas (desulfuración oxidativa), en la cual está enfocada este trabajo.

2.4 Desulfuración oxidativa (ODS)

En principio la ODS no busca sustituir a la HDS, si no trabajar en conjunto para lograr obtener un combustible con ultra bajo contenido en azufre. Esto sustentado en el hecho de que los compuestos menos reactivos en HDS, tales como dibenzotiofenos sustituidos, son altamente reactivos en ODS debido a la alta densidad electrónica en el átomo de azufre.

La desulfuración oxidativa puede dividirse en dos grupos de acuerdo con el estado de agregación de la fracción de diésel.

- Proceso en fase líquida
- Proceso en fase gas

En este trabajo se estudió el proceso en fase líquida, por esta razón solo se hablará a detalle de dicho proceso.

La desulfuración oxidativa (ODS) en fase líquida consiste en la oxidación de los compuestos organoazufrados de los combustibles en presencia de un catalizador a sulfóxidos y posteriormente sulfonas (Figura 2.5). Los productos de la oxidación son compuestos más polares, por lo tanto, pueden ser removidos fácilmente por medio de extracción con solventes polares, adsorción, destilación o descomposición térmica. Las condiciones de reacción típicamente son presión atmosférica y temperaturas menores a 120°C, a las cuales las fracciones de diésel se encuentran en estado líquido. La ODS puede producir combustibles con ultrabajo contenido de azufre <10ppm de S (Ito et al., 2006).

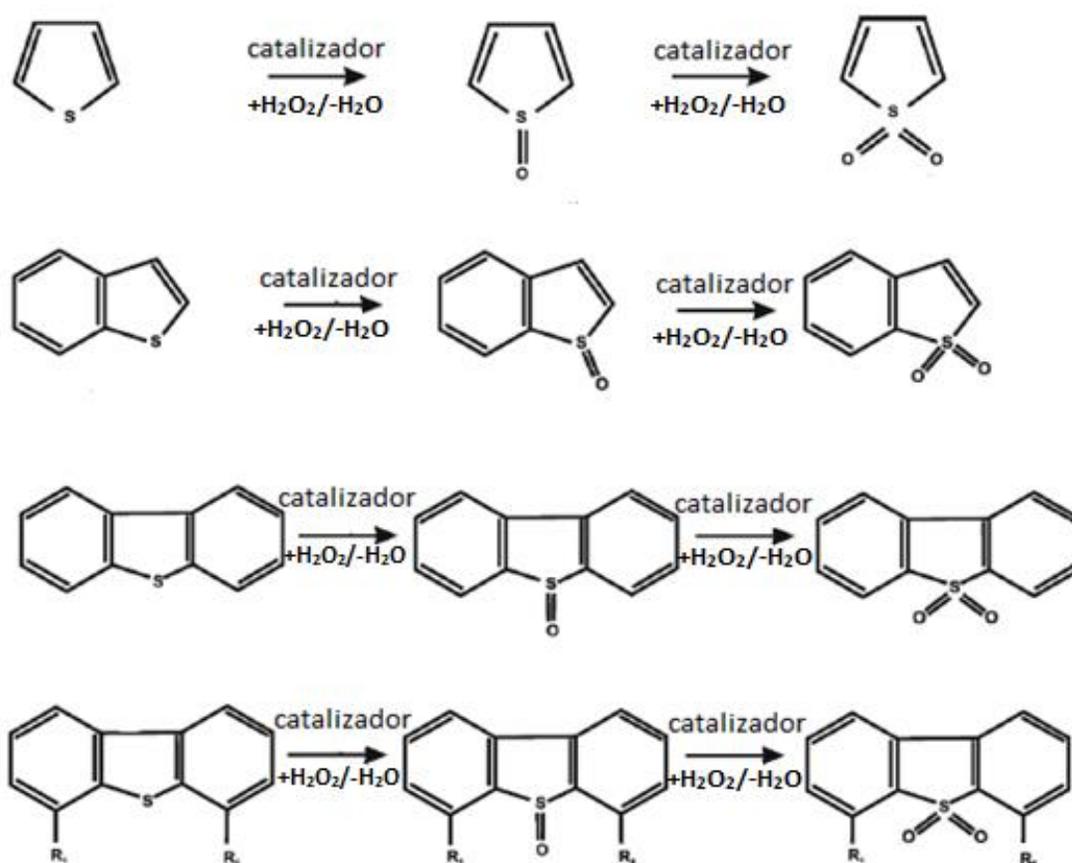


Figura 2.5. Esquema de reacción en el proceso ODS con peróxido de hidrogeno en presencia de catalizador (Ismagilov et al., 2011).

El proceso ODS puede presentar dos configuraciones: oxidación-extracción y extracción-oxidación. En los procesos de oxidación-extracción los compuestos azufrados son oxidados en la fase no polar (diésel) y posteriormente se lleva a cabo un proceso de remoción de los compuestos azufrados. Los procesos de extracción-oxidación, usualmente se llevan a cabo en un equipo, la remoción de DTS's se lleva a cabo primero con un solvente de extracción y subsecuentemente son oxidados a sus correspondientes sulfonas (Álvarez et al., 2017). La combinación de la extracción y la oxidación en una etapa puede mejorar la conversión y evitar la limitación del equilibrio de reparto entre la fase combustible y el solvente (Gómez et al., 2005). En la Figura 2.6 se muestra el proceso convencional de ODS (proceso de extracción-oxidación), el cual consiste en 3 fases, dos fases liquidas (combustible y disolvente de extracción) y un catalizador sólido.

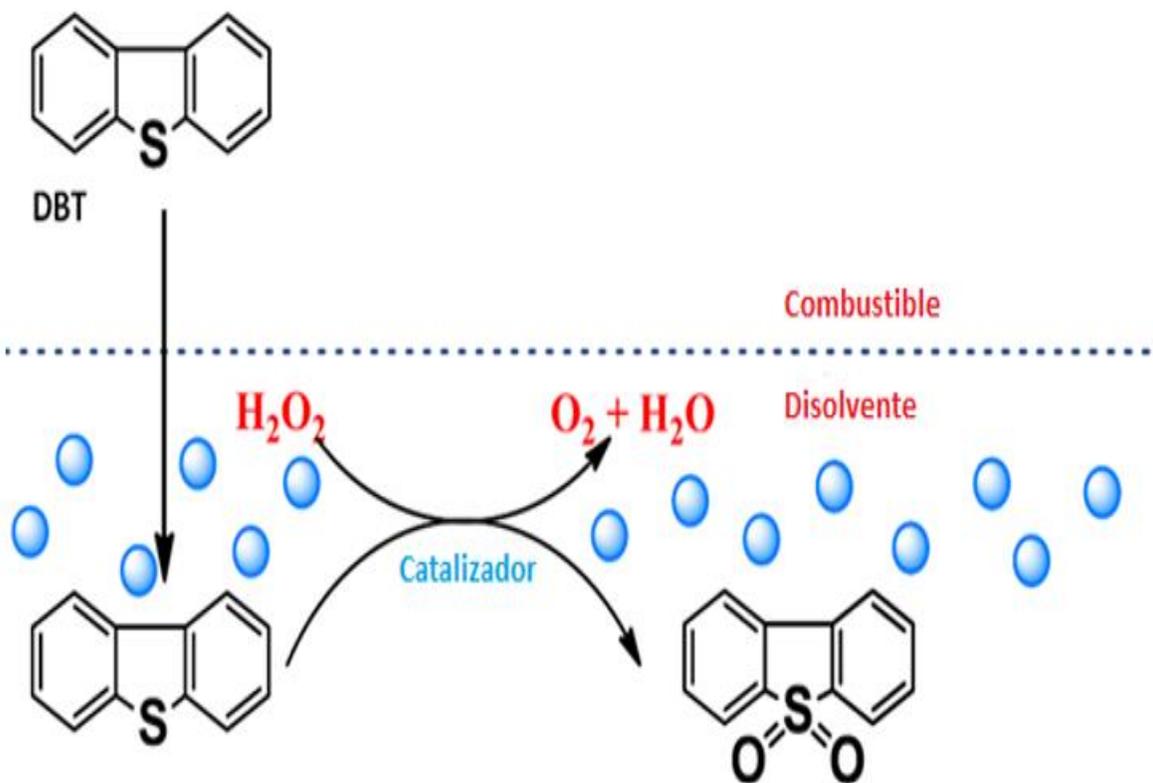


Figura 2.6 Proceso ODS en tres fases (L-L-S) (Cedeño, 2013).

2.4.1 Agente oxidante

El oxidante utilizado debe ser muy selectivo para el azufre para evitar la oxidación de olefinas o compuestos aromáticos presentes en la alimentación. Para la ODS en fase líquida los oxidantes más usados son el peróxido de hidrógeno o hidroperóxidos orgánicos y perácidos, en donde se ha observado que el peróxido de hidrógeno presenta una mayor reactividad para ODS.

En la reacción en fase líquida la oxidación de los compuestos de azufre por el peróxido de hidrógeno procede en un sistema bifásico de líquidos inmiscibles: el oxidante se encuentra en la fase acuosa y el sustrato en fase orgánica; Por lo tanto, la velocidad de reacción y el grado de oxidación dependen de la intensidad de agitación.

Dependiendo del régimen hidrodinámico, la reacción tendrá lugar en la interfase entre las dos fases o en el volumen de una de las fases (Ismagilov et al., 2011).

2.4.2 Disolventes de extracción

Los disolventes de extracción deben ser de naturaleza polar y deben tener un punto de ebullición diferente al de los compuestos organoazufrados, para que los compuestos de azufre puedan ser removidos fácilmente del disolvente por destilación.

Diversos tipos de disolventes han sido estudiados en el proceso de ODS, entre los que destacan el dimetilsulfóxido, dimetil éter, metanol y acetonitrilo (Gómez et al., 2005). El dimetilsulfóxido y dimetil éter tienen una alta capacidad de extraer compuestos azufrados, sin embargo, tienen un punto de ebullición similar al de las sulfonas, por lo que se vuelve difícil recuperar el disolvente después de la extracción. El metanol es un buen disolvente de extracción y tiene un punto de ebullición bajo, pero la separación física de base combustibles es difícil debido a su

densidad. El acetonitrilo destaca como disolvente de extracción debido a su bajo punto de ebullición y es insoluble en hidrocarburos líquidos (Campos et al., 2010).

2.4.3 Catalizadores

2.4.3.1 Definiciones

Se han reportado procesos homogéneos y heterogéneos de ODS, siendo los procesos heterogéneos los que adquieren mayor relevancia debido a la ventaja de operar con catalizadores sólidos (Álvarez et al., 2015)

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, pero al final permanece sin cambio. El catalizador generalmente modifica una velocidad de reacción promoviendo un mecanismo distinto para la reacción. Por ejemplo, el oxígeno y el hidrógeno gaseosos son prácticamente inertes a temperatura ambiente, pero reaccionan rápidamente cuando se exponen a una superficie de platino (Figura 2.7).

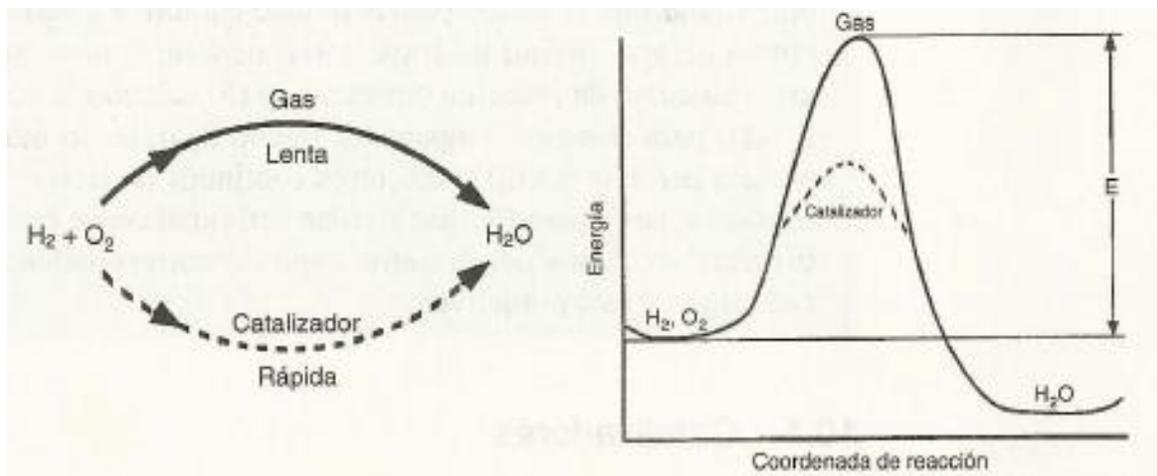


Figura 2.7. Diferentes rutas de reacción (Fogler, 2008).

Normalmente al hablar de un catalizador nos referimos a alguno que acelera la reacción, aunque de manera estricta el catalizador puede acelerar o hacer más lenta la reacción.

Los catalizadores pueden considerarse soportados cuando la fase activa se deposita sobre un material adicional (soporte). El soporte confiere condiciones de estabilidad térmica y mecánica, además aumenta el área superficial del catalizador. Con frecuencia, la fase activa es un metal puro u óxidos, sulfuros de metales de transición.

A los catalizadores también se les agregan pequeñas cantidades de ingredientes activos llamados *promotores*, los cuales incrementan su actividad, selectividad o le dan estabilidad al catalizador o *inhibidores*, los cuales inhiben reacciones secundarias no deseadas (NPTEL courses, 2014).

La mayoría de los catalizadores no mantienen su actividad al mismo nivel por periodos indefinidos, sino que experimentan *desactivación*, es decir, la actividad catalítica disminuye con el transcurso del tiempo. La desactivación del catalizador en ocasiones se debe a (1) el fenómeno de *envejecimiento*, el cual puede ser, por ejemplo, un cambio gradual en la estructura de la superficie del cristal; (2) *envenenamiento*, que consiste en formación irreversible de depósitos sobre la superficie del sitio activo, o (3) *contaminación* o *coquificación*, que es la formación de depósitos de carbono o de otro material sobre toda la superficie (Fogler, 2008).

2.4.3.2 Catalizadores en ODS

El proceso ODS se realiza en presencia de catalizadores homogéneos (ácido acético, ácido fórmico y otros ácidos), catalizadores heterogéneos (óxidos de V, W, Mo, Fe, Co Mn soportados en alúmina, sílice, titania y zirconia). En los catalizadores homogéneos se vuelve más difícil la separación y la recuperación de estos. Con el fin de hacer más rentable el proceso de ODS, se han realizado estudios para la oxidación de DBT's, utilizando catalizadores sólidos (Ismagilow et al., 2011).

En la Figura 2.8 se muestra el mecanismo de reacción de los compuestos azufrados refractarios con un catalizador sólido ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y peróxido de hidrógeno. Donde sugieren la formación del hidroperoxomolibdato por ataque nucleofílico de peróxido de hidrogeno sobre las especies hepta y octamolibdatos en la superficie de la

alúmina (1). Subsecuentemente, la especie hidroperoxomolibdato pierde una molécula de agua (2) para formar una peroxoespecie. El proceso de oxidación procede del ataque nucleofílico del átomo de azufre en el compuesto organoazufrado en una peroxoespecie para formar el sulfóxido (4). Posteriormente el sulfóxido sufre una oxidación adicional por una peroxoespecie (5) para formar la sulfona (García-Gutiérrez et al., 2008).

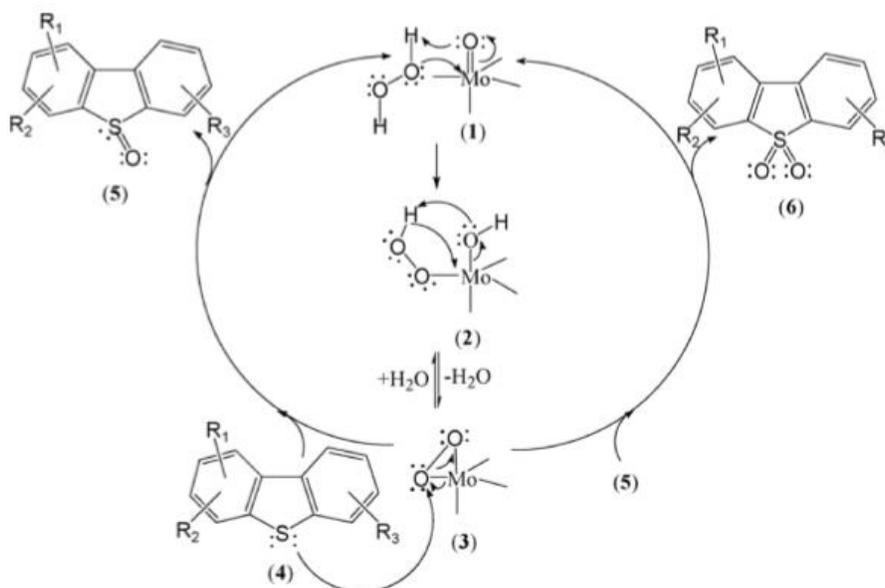


Figura 2.8. Mecanismo de oxidación de compuestos organoazufrados con Mo/Al₂O₃ y H₂O₂ (García-Gutiérrez et al., 2008).

2.4.3.3 Catalizadores bimetálicos soportados a base de Mo, W y Fe

Se realizó la búsqueda de la bibliografía con referencia a la carga óptima de preparación de los catalizadores bimetálicos (WMo y MoFe) para la desulfuración oxidativa (Vázquez, 2016; Velázquez, 2017), tomando como referencia las cargas, la conversión y las condiciones de operación.

En la Tabla 2.2 se presentan las constantes cinéticas para la conversión de DBT's y la producción de sulfonas obtenidas con los catalizadores metálicos de molibdeno y hierro simultáneamente se presentan las cargas. Todos los catalizadores están soportados en bohemita catapal B (Velázquez, 2017).

Tabla 2.2. Catalizadores bimetalicos de Fe y Mo estudiados previamente (Velázquez, 2017)

Catalizador	Fe (% m/m)	Mo (% m/m)	Constantes cinéticas	
Fe4Mo8/CatB red 500	4	8	DBT	0.026
			4-MDBT	0.018
			4,6-DMDBT	0.010
			DBTO2	0.019
			4-MDBTO2	0.015
			4,6-DMDBTO2	0.010
Fe4Mo8/CatB red 900	4	8	DBT	0.088
			4-MDBT	0.053
			4,6-DMDBT	0.030
			DBTO2	0.062
			4-MDBTO2	0.053
			4,6-DMDBTO2	0.033
Fe2Mo8/CatB red 900	2	8	DBT	0.100
			4-MDBT	0.076
			4,6-DMDBT	0.059
			DBTO2	0.084
			4-MDBTO2	0.076
			4,6-DMDBTO2	0.059
Fe1Mo8/CatB red 900	1	8	DBT	0.096
			4-MDBT	0.062
			4,6-DMDBT	0.050
			DBTO2	0.087
			4-MDBTO2	0.062
			4,6-DMDBTO2	0.060
Fe4Mo8/CatB	4	8	DBT	0.080
			4-MDBT	0.045
			4,6-DMDBT	0.025
			DBTO2	0.086
			4-MDBTO2	0.045
			4,6-DMDBTO2	0.025
Fe2Mo8/CatB	2	8	DBT	0.069
			4-MDBT	0.039
			4,6-DMDBT	0.021
			DBTO2	0.048
			4-MDBTO2	0.036
			4,6-DMDBTO2	0.025
Fe1Mo8/CatB	1	8	DBT	0.089
			4-MDBT	0.053
			4,6-DMDBT	0.030
			DBTO2	0.057
			4-MDBTO2	0.053
			4,6-DMDBTO2	0.034

Se puede observar que Fe2Mo8/CatB red 900 es el que presenta las mayores constantes cinéticas de conversión de DBT's y de producción de sulfonas, lo cual nos indica que la carga óptima de hierro es 2% (m/m). Estos resultados no indican la carga óptima de molibdeno debido a que esta se mantuvo constante. Por otra parte, se observa que la temperatura de reducción óptima es 900°C.

Al analizar las cargas de hierro se observa que la diferencia entre las constantes cinéticas para 1 y 2% (m/m) es muy pequeña para los catalizadores reducidos a 900°C. De estos resultados se propone que la carga óptima de hierro es 2%

En general los catalizadores parcialmente reducidos a 900°C presentan una mayor actividad catalítica.

Se realizó la investigación acerca de catalizadores bimetálicos de Mo y W. En la Figura 2.9 se presentan las constantes cinéticas para la producción de sulfonas (k_s) para catalizadores bimetálicos de Mo 8% y W8% con calcinación dinámica (f) y estática (m) (Vázquez, 2016).

Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de reducción aumenta la actividad catalítica, por otra parte, se observa que la calcinación dinámica favorece la actividad catalítica.

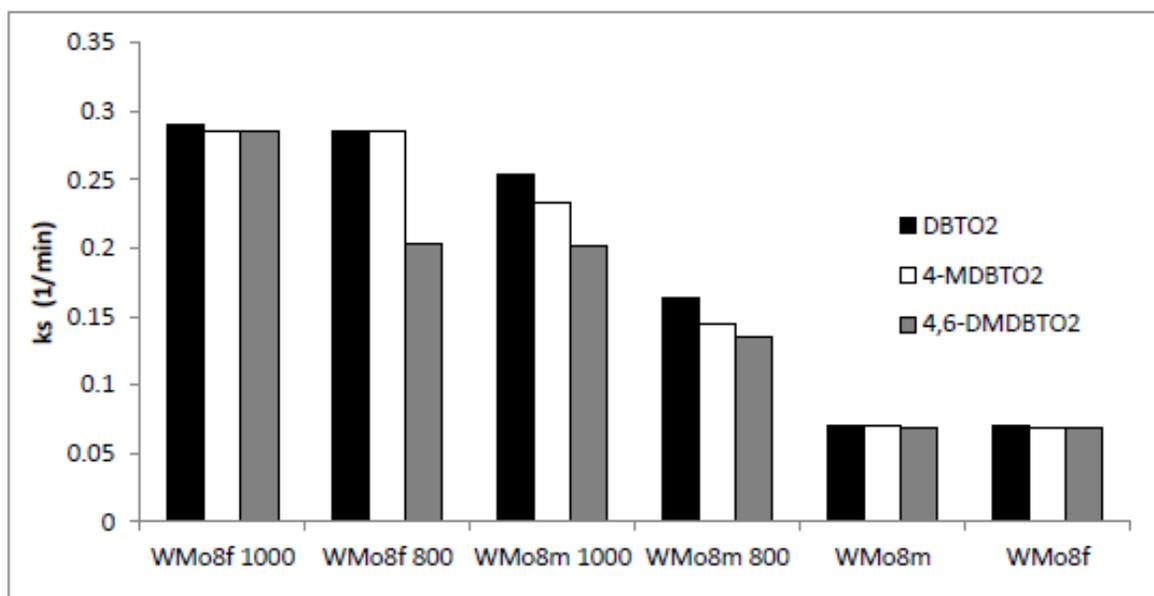


Figura 2.9. Constantes cinéticas de producción de sulfonas con calcinación dinámica (m) y estática (f) para catalizadores de W 8% y Mo 8% estudiados previamente (Vázquez, 2016).

En la Figura 2.10 se presentan las constantes cinéticas para la producción de sulfonas (k_s) para catalizadores bimetálicos de Mo 4% y W8% con calcinación

dinámica (f) (Vázquez, 2016). Donde se observa el mismo comportamiento en cuanto a la temperatura de reducción, al aumentar la temperatura de reducción aumenta la actividad catalítica.

Al hacer una comparación entre la Figura 2.9 y la 2.10 se aprecia que las constantes cinéticas son mayores para los catalizadores con contenido W 8% y Mo 8%, es decir, cuando la relación molar Mo/W es aproximadamente 1.

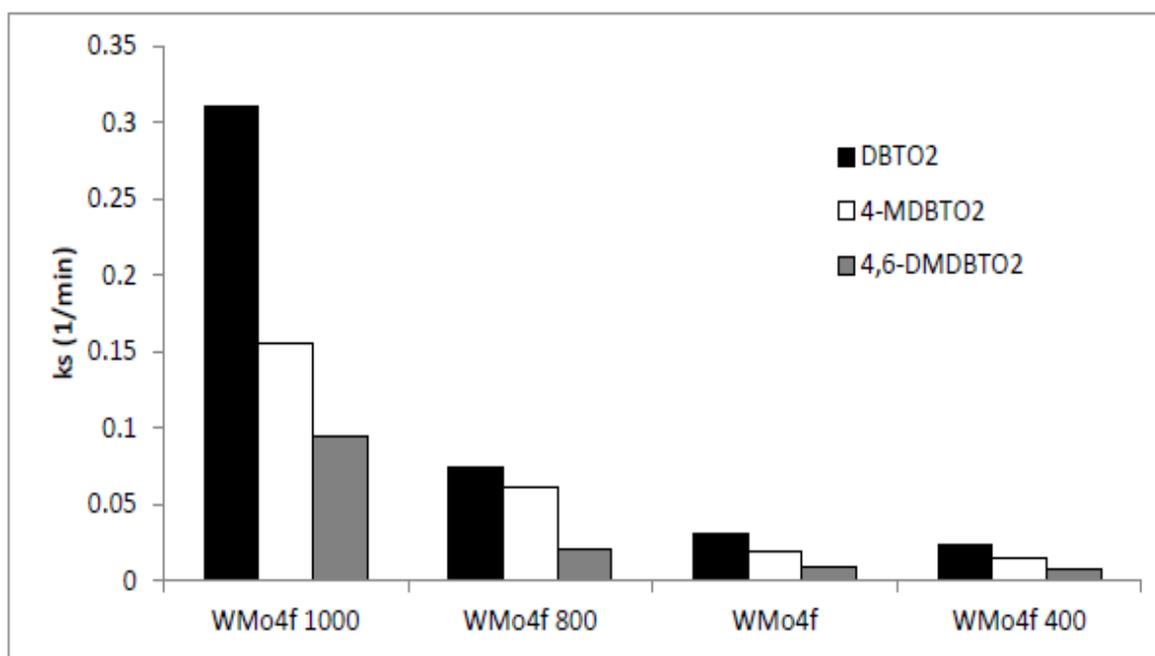


Figura 2.10 Constantes cinéticas de producción de sulfonas con calcinación dinámica para catalizadores con W 8% y Mo 4% estudiados previamente (Vázquez, 2016).

Para los catalizadores bimetalicos de tungsteno y hierro no se encontraron trabajos previos, por este motivo se prepararon catalizadores bimetalicos de W y Fe para conocer más acerca del sistema.

De acuerdo con lo anterior las cargas de 8% tungsteno, 8% molibdeno y 2% hierro presentan una mayor actividad catalítica, a esto se le suma que a medida que aumenta temperatura de reducción también lo hace la actividad catalítica. Por último, se tiene que la calcinación dinámica favorece la remoción de compuestos azufrados. Estas condiciones serán tomadas en cuenta para la elaboración de la primera serie de catalizadores.

Se buscará el método adecuado de impregnación (impregnación sucesiva o simultánea) para la preparación del catalizador trimetálico, partiendo de los siguientes objetivos.

2.5 Objetivos

2.5.1 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad catalítica de catalizadores trimetálicos de óxidos de tungsteno, molibdeno y hierro, soportados en alúmina y/o pseudoboehmita versal 300.

2.5.2 Objetivos particulares

- Comparar la actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos (óxidos de Fe y W) y los trimetálicos (óxidos de W, Mo y Fe) para determinar que catalizador es el más activo en el proceso ODS.
- Definir el método para la preparación de catalizadores bimetálicos y trimetálicos que promueva una mayor actividad catalítica de ODS.
- Comparar el comportamiento de catalizadores trimetálicos preparados con distintas cargas de Mo, W y Fe.
- Evaluar la actividad de los catalizadores frescos y añejados en la reacción ODS, para evaluar su estabilidad

CAPÍTULO 3

Desarrollo experimental

En este capítulo se presenta la metodología experimental de esta investigación. Se describe la síntesis de los catalizadores: 1) bimetálicos de W y Fe y 2) los catalizadores trimetálicos de W, Mo y Fe soportados en alúmina (Al) y/o pseudoboehmita versal 300 (Bh). Se presenta la lista de los catalizadores preparados, donde se especifica el método y las condiciones de preparación de acuerdo con su nomenclatura.

También se describen las técnicas de caracterización utilizadas para la descripción de los catalizadores y finalmente las pruebas de actividad catalítica, así como las herramientas utilizadas para seguir el curso de la reacción.

3.1 Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores bimetálicos (WFe) y catalizadores trimetálicos (MoWFe) con alta carga de hierro (2%) y con baja carga de Fe (1%). Se prepararon catalizadores oxidados a partir de una calcinación dinámica y catalizadores reducidos mediante una reducción a temperatura programada, todos los catalizadores se prepararon por impregnación por volumen de poros, la cual consiste básicamente, en impregnar el soporte con un volumen de solución igual al volumen de poro del soporte.

Como referencia se preparó WO_3 másico, calcinando metatungstato de amonio a condiciones estáticas con una rampa de calentamiento de $10^\circ C$ hasta $500^\circ C$ durante 4 horas.

3.1.1 Catalizadores bimetálicos W y Fe

Se prepararon catalizadores bimetálicos con 2% de Fe y 8% de W soportados en alúmina, variando el método de impregnación (simultánea o sucesiva) y el orden de impregnación. En la Figura 3.1 el camino “a” muestra esquemáticamente el procedimiento utilizado para la preparación de los catalizadores.

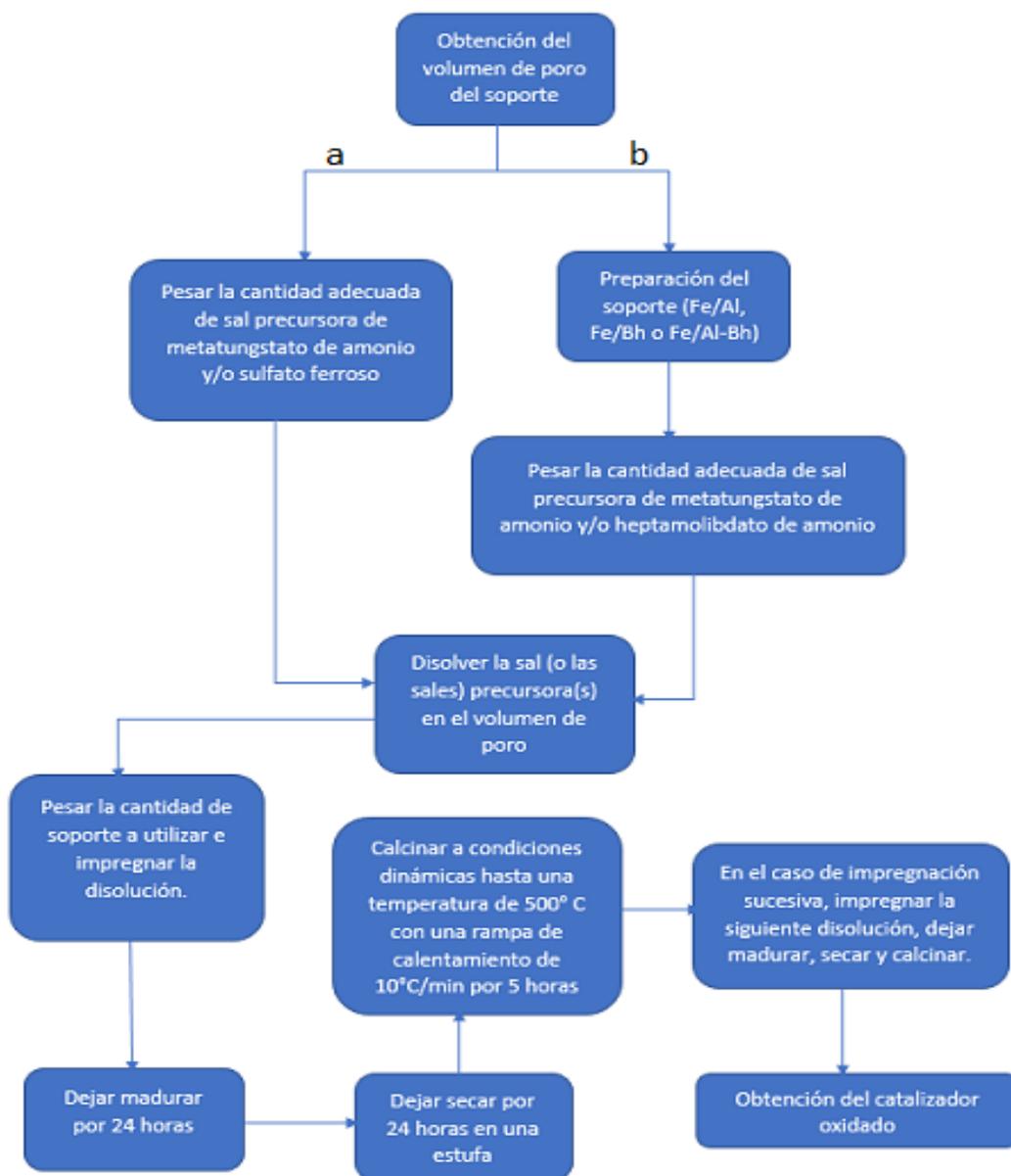


Figura 3.1. Diagrama de preparación de catalizadores.

3.1.2 Catalizadores trimetálicos de Mo, W y Fe

Se prepararon catalizadores trimetálicos de Mo, W y Fe (con 1% y 2% de Fe m/m). En la figura 3.1 el camino “b” muestra esquemáticamente el procedimiento utilizado para la preparación de los catalizadores trimetálicos.

Los catalizadores trimetálicos con alta carga de hierro (2%) se prepararon con 8% de Mo y 8% de W, soportados en Fe/Al o Fe/Al-Bh. Se varió el método de impregnación (simultánea o sucesiva) y el orden de impregnación de Mo y W.

Los catalizadores trimetálicos con baja carga de hierro (1%) se prepararon con un contenido de 8% de Mo y 8% de W y con un contenido de 4% de Mo y 4% de W ambos soportados en Fe/Bh. Siguiendo el mismo método y orden de impregnación (impregnación sucesiva, primero W y al final Mo).

Los soportes Fe/Al y Fe/Bh se prepararon disolviendo la cantidad adecuada de sulfato ferroso heptahidratado (como precursor de Fe), en agua desionizada, a continuación, se impregnó la alúmina en el caso de Fe Al y la bohemita para Fe/Bh. Los sólidos resultantes se dejaron madurar a temperatura ambiente por 24 horas, posteriormente se secaron a 120°C en atmósfera estática de aire por 24 horas para remover el exceso de disolvente, después se calcinaron a 500 °C por 5 horas en un calcinador continuo con un flujo de 15.5 mL/min de aire.

El soporte Fe/Al-Bh se preparó mezclando los soportes Fe/Al y Fe/Bh, posteriormente la mezcla se calcinó a 750 ° F por dos horas.

Los catalizadores en su forma oxidada se sometieron a una reducción a temperatura programada para obtener el catalizador parcialmente reducido.

En la Tabla 3.1 se muestra la nomenclatura de los catalizadores, oxidados y parcialmente reducidos. De acuerdo con el procedimiento seguido para su preparación y sus características.

Tabla 3.1. Nomenclatura de los catalizadores

	Catalizador	Impregnación	Orden de impregnación		Soporte	Temperatura de reducción (°C)	Contenido (% m/m)			
			1°	2°			Mo	W	Fe	
Catalizadores bimetálicos	W8/Fe1/Bh	Sucesiva	-	W	Bh	Sin red	-	8	1	
	W4/Fe1/Bh	Sucesiva	-	W	Bh	Sin red	-	4	1	
	W8/Fe1/Bh900	Sucesiva	-	W	Bh	900	-	8	1	
	W4/Fe1/Bh900	Sucesiva	-	W	Bh	900	-	4	1	
	Fe2/W8/Al	Sucesiva	W	Fe	Al	Sin red	-	8	2	
	W8/Fe2/Al	Sucesiva	Fe	W	Al	Sin red	-	8	2	
	Fe2-W8/Al	Simultánea	-	-	Al	Sin red	-	8	2	
	Fe2/W8/Al500	Sucesiva	W	Fe	Al	500	-	8	2	
	W8/Fe2/Al500	Sucesiva	Fe	W	Al	500	-	8	2	
	Fe2-W8/Al500	Simultánea	-	-	Al	500	-	8	2	
	Fe2/W8/Al900	Sucesiva	W	Fe	Al	900	-	8	2	
	W8/Fe2/Al900	Sucesiva	Fe	W	Al	900	-	8	2	
Fe2-W8/Al900	Simultánea	-	-	Al	900	-	8	2		
Catalizadores trimetálicos	Alta carga	W8/Mo8/Fe2/Al-Bh	Sucesiva	Mo	W	Al-Bh	Sin red	8	8	2
		W8/Mo8/Fe2/Al-Bh900	Sucesiva	Mo	W	Al-Bh	900	8	8	2
		Mo8/W8/Fe2/Al	Sucesiva	W	Mo	Al	Sin red	8	8	2
	Baja carga	Mo8/W8/Fe2/Al900	Sucesiva	W	Mo	Al	900	8	8	2
		W8-Mo8/Fe2/Al-Bh	Simultánea	-	-	Al-Bh	Sin red	8	8	2
		W8-Mo8/Fe2/Al-Bh900	Simultánea	-	-	Al-Bh	900	8	8	2
Catalizadores trimetálicos	Baja carga	Mo8/W8/Fe1/Bh	Sucesiva	Mo	W	Bh	Sin red	8	8	1
		Mo4/W4/Fe1/Bh	Sucesiva	Mo	W	Bh	Sin red	4	4	1
		Mo8/W8/Fe1/Bh900	Sucesiva	Mo	W	Bh	900	8	8	1
		Mo4/W4/Fe1/Bh900	Sucesiva	Mo	W	Bh	900	4	4	1

Los catalizadores fueron nominados de acuerdo con el método de preparación (simultánea o sucesiva, separados por un guion o separados por una diagonal

respectivamente), el orden de impregnación de Mo y W, el soporte (Al-Bh, Al o Bh), el contenido de cada uno de los metales y en el caso de los catalizadores reducidos la temperatura de reducción. Por ejemplo: Mo8/W8/Fe2/Al900 se preparó mediante una impregnación sucesiva, primero de tungsteno y luego molibdeno, sobre un soporte Fe/Al, con un contenido 2% de Fe, 8% de Mo y 8% de W (m/m) y reducido hasta una temperatura de 900°C.

3.2 Caracterización de catalizadores

Los catalizadores fueron caracterizados para obtener información sobre la composición elemental, superficie y propiedades texturales del catalizador. Por las técnicas de reducción a temperatura programada, microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) y medición de propiedades texturales.

3.2.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

Es una técnica utilizada para identificar las especies de óxidos metálicos presentes en el catalizador, al igual que la carga de la fase activa soportada. Para obtener los catalizadores reducidos se tomaron muestras de aproximadamente 0.25 gramos de los catalizadores resultantes del tratamiento de calcinación y fueron sometidos a reducción a temperatura programada (TPR). La reducción se llevó a cabo en un reactor de cuarzo en forma de U, un equipo de calentamiento y un detector de conductividad térmica. Se hace pasar por el reactor una mezcla hidrógeno-argón (70.3% de H₂ v/v) a un flujo de 21mL/min y se inicia un calentamiento con una velocidad de 10°C/min hasta la temperatura de reducción seleccionada.

El consumo de hidrógeno se obtuvo de manera indirecta mediante un detector de conductividad térmica. El detector mide la conductividad de la mezcla hidrógeno-argón antes de entrar y después de salir del reactor. Al ser consumido el hidrógeno, la conductividad térmica de la mezcla será diferente a la de la mezcla alimentada inicialmente (entre mayor sea el consumo de hidrógeno, la conductividad de la mezcla será más cercana a la conductividad del argón). A partir de esto se obtiene

un termograma que muestra el consumo de hidrógeno de manera indirecta (como señal TCD) en función de la temperatura. En la Figura 3.2 se muestra el sistema de TPR que fue utilizado.

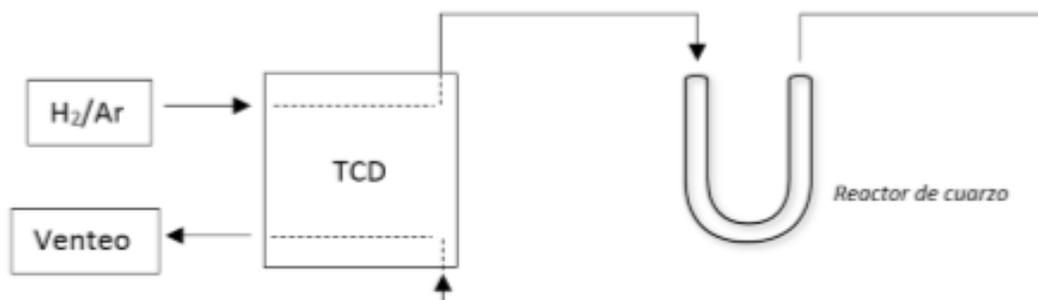


Figura 3.2. Sistema de TPR utilizado en la reducción de los catalizadores.

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

Se tomó una muestra de los catalizadores en su estado oxidado, para realizar una prueba SEM la cual permitió conocer la composición elemental presente en la superficie en un microscopio Jeol JSM-5900 LV. En la Figura 3.3 se presenta el microscopio utilizado.



Figura 3.3. Microscopio Jeol JSM-5900 LV (Velázquez, 2017).

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

3.2.3 Medición de propiedades texturales

Se realizó la medición del área superficial, volumen y tamaño de poro mediante adsorción de nitrógeno en un equipo Micromeritics Tiristar Surface Area and Porosity Analyzer (Figura 3.4). Antes del análisis las muestras se desgasifican a 200°C por 5 horas, mínimo.



Figura 3.4. Equipo Micromeritics Tiristar Surface Area and Porosity Analyzer.

La información se obtuvo por medio de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno usando el método BJH (Barrer, Jojiner y Halenda).

3.3 Pruebas de actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores elaborados se estudió utilizando una mezcla modelo. La mezcla modelo se preparó disolviendo 1 gramo de DBT, 1 gramo de 4-MDBT y 1 gramo 4,6-DMDBT en 1 litro de MeCN, para tener un contenido total de azufre de 609 ppm: 217 ppm de DBT, 206 de 4-MDBT y 186 de 4,6-DMDBT. De este modo se trabajó con un sistema de dos fases, una fase líquida (DBT's y MeCN) y una fase sólida (catalizador). Se trabajó con un sistema a dos fases, simulando una extracción efectiva de los compuestos organoazufrados contenidos en el combustible a la fase disolvente

La reacción se llevó a cabo en un reactor por lotes (un matraz de bola de 3 bocas con chaqueta) equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un puerto de muestreo y un sistema de reflujo para condensar vapores. En la Figura 3.5 se muestra el reactor por lotes utilizado en las pruebas de actividad catalítica.

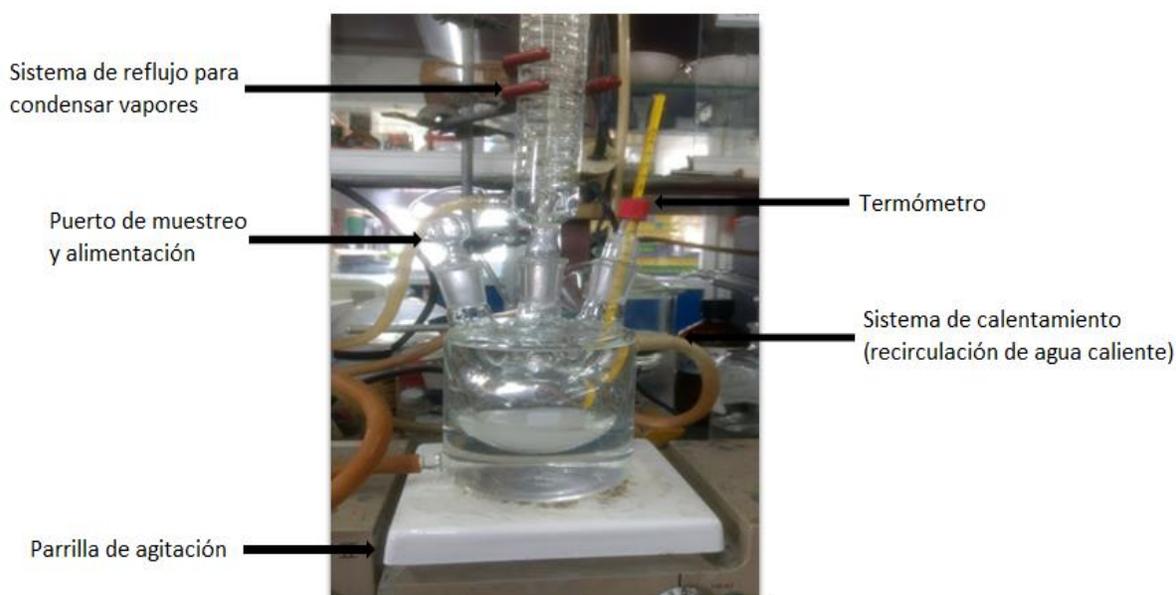


Figura 3.5. Reactor por lotes utilizado para las pruebas de actividad catalítica.

El seguimiento de la reacción se efectuó mediante cromatografía de gases con un cromatógrafo de gases (GC-FID) HP5890 serie II que consta de un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y una columna PONA de 50 m. Los compuestos se identifican a partir de su tiempo de retención. A partir del área bajo los picos se calculó la conversión de DBT's y la producción de sulfonas. En la Figura 3.6 se muestra el cromatógrafo de gases con el que se dio seguimiento al avance de las reacciones.



Figura 3.6. Cromatógrafo de gases utilizado para el seguimiento del avance de las reacciones.

El consumo de agente oxidante (H_2O_2) se siguió aplicando una yodometría a los tiempos 15, 30, 60 y 90 minutos (ver apéndice 2).

La metodología de las pruebas de actividad se muestra a continuación:

1. Se agregaron 50 mL de la mezcla reactiva al reactor.
2. Se añadieron 100 mg de catalizador.

3. Se añadieron 0.5 mL de H_2O_2 (agente oxidante) cuando la temperatura del sistema se mantuvo constante (60°C). El sistema se mantuvo con agitación vigorosa.
4. Para seguir el avance de la reacción, se tomaron muestras de 0.5 mL del reactor a los tiempos 15, 30, 60 y 90 minutos y fueron analizadas en un cromatógrafo de gases.
5. Se tomaron alícuotas de 0.5 mL del reactor a los tiempos 15, 30, 60 y 90 minutos, la cual se utilizó para evaluar el consumo de agente oxidante (yodometría). Posteriormente se adicionó agente oxidante, de ser necesario. Para el tiempo cero se preparó un blanco con 50 mL de agua destilada y 0.5 mL de agente oxidante (H_2O_2).

CAPÍTULO 4

Resultados y análisis de resultados

En este capítulo se mostrarán los resultados de las pruebas realizadas y descritas en el *Capítulo 3 (Desarrollo experimental)*, así como la discusión y el análisis de estos, con el fin de conocer que catalizador permite una mayor remoción de compuestos azufrados.

4.1 Caracterización de catalizadores

Primero, se discuten los resultados de las mediciones de propiedades texturales y los resultados de SEM-EDX, con el fin de definir los soportes y cuantificar la composición elemental. Los resultados de medición de propiedades texturales se efectúan con el propósito de analizar el efecto del aumento de la fase activa en el área específica de los catalizadores.

Posteriormente, la discusión sobre los resultados de TPR, con la finalidad de determinar las especies soportadas y la composición elemental.

4.1.1 *Propiedades texturales de los catalizadores*

Para conocer las características del soporte (pseudoboehmita versal 300) se llevó a cabo un análisis de propiedades texturales. Los resultados de mediciones de área específica (Sg), volumen de poro (Vg) y diámetro de poro promedio (dp) para algunos catalizadores y soportes se muestran en la Tabla 4.1.

Los resultados muestran que a medida que se impregnaron más metales al catalizador (aumento en la carga de la fase activa) el área específica y el volumen de poro disminuyen, esto concuerda con lo reportado sobre mediciones de área superficial de catalizadores (Leofanti et al., 1997; Rouquerol et al., 1994).

Tabla 4.1. Propiedades texturales

Catalizador	Vg (cm³/g)	Sg (m²/g)	dp (nm)
Fe1/Bh	0.91	312	11.7
W8/Fe1/Bh	0.73	264	11.1
Mo8/W8/Fe1/Bh	0.59	210	11.2
Pseudoboehmita V300	0.93	351	13.3
Pseudoboehmita V300m	0.95	293	11.9
Pseudoboehmita V300c	0.95	295	11.9

Respecto al soporte, la pseudoboehmita versal 300 calcinada en mufla (m) y en calcinador con flujo de aire (c) a 500 °C poseen menor área específica que la pseudoboehmita versal 300 sin calcinar. Se ha reportado que la pseudoboehmita se transforma a γ -Al₂O₃ a una temperatura de 450°C y en consecuencia el área específica disminuye, en este trabajo se calcinó a 500°C por 5 horas (Honeywell UOP, 2012).

Los resultados del diámetro de poro promedio denotan que los catalizadores presentan mesoporos, de acuerdo con Leofanti et al. (1998) los mesoporos miden de 2 a 50 nm.

Se nota que al calcinar la pseudoboehmita V300 el área específica disminuye aproximadamente 60 m²/g. Por otra parte, al impregnar hierro a la pseudoboehmita V300 antes de la calcinación, el área específica solo disminuye 39 m²/g, es posible que el hierro provoque deformaciones en la estructura de la γ -Al₂O₃.

En la Figura 4.1 se presentan las isotermas de adsorción para los catalizadores: A) Fe1/Bh, B) Mo8/W8/Fe1/Bh y C) W8/Fe1/Bh. Los tres gráficos presentan un lazo de histéresis característico de una isoterma tipo H3 de acuerdo con la IUPAC. El mencionado tipo de histéresis se encuentra generalmente en sólidos que consisten en agregados o aglomerados de partículas que forman ranuras con forma de poro con tamaño no uniforme (Leofanti et al., 1998).

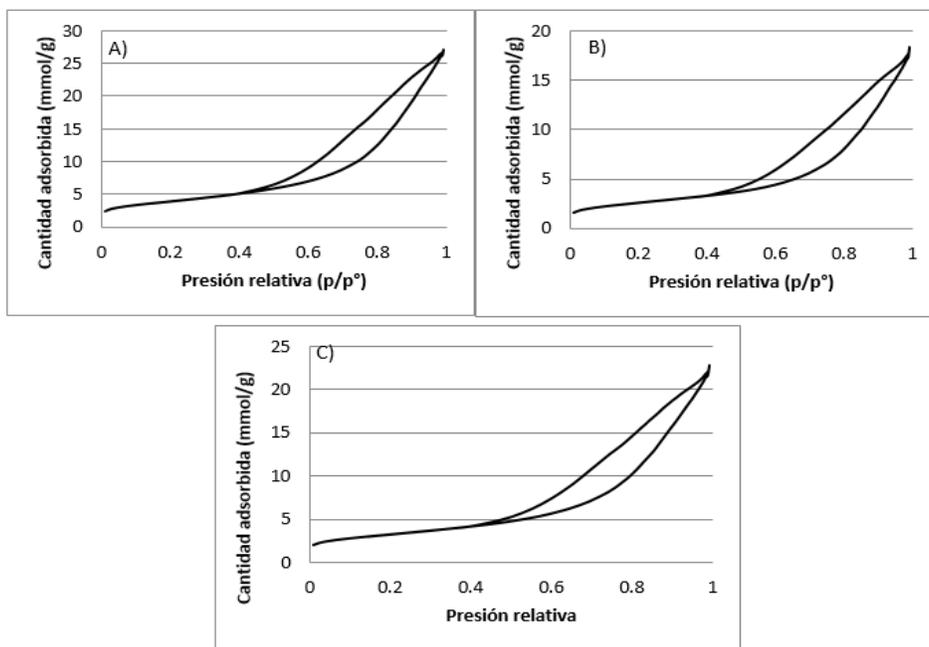


Figura 4.1. Isothermas de adsorción de catalizadores: A) Fe1/Bh, B) Mo8/W8/Fe1/Bh y C) W8/Fe1/Bh.

En la Figura 4.2 se presentan las isothermas de adsorción para los soportes de pseudoboehmita V300 calcinada y sin calcinar. Al igual que los catalizadores los tres soportes presentan un lazo de histéresis característico de una isoterma H3.

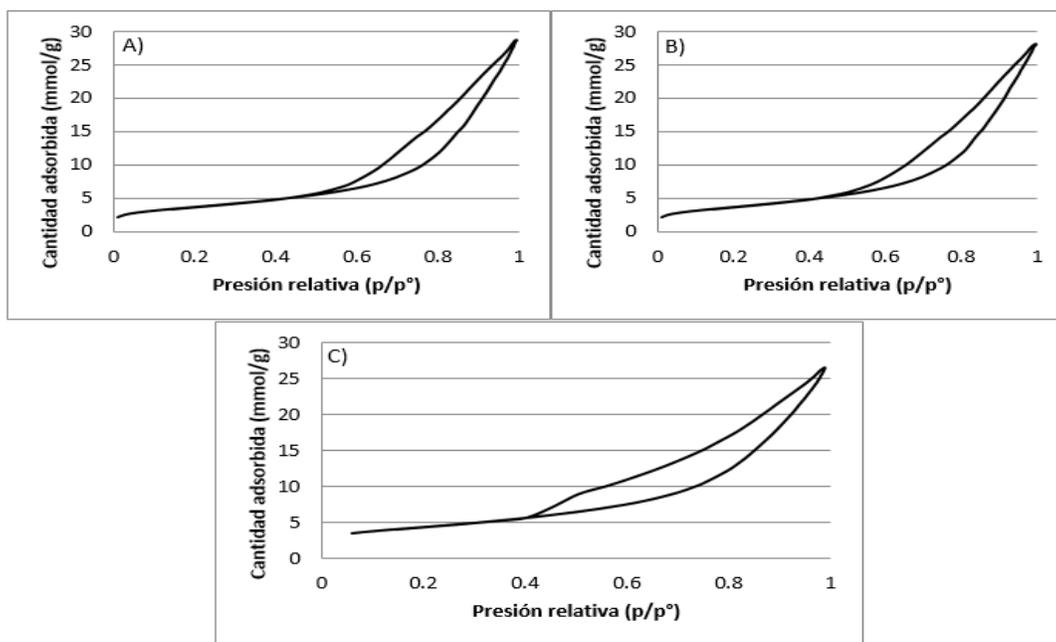


Figura 4.2. Isothermas de adsorción de catalizadores: A) Pseudoboehmita V300m, B) Pseudoboehmita V300c y C) Pseudoboehmita V300.

4.1.2 Análisis elemental y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Se tomó una muestra de los catalizadores oxidados, para realizar una microscopía electrónica de barrido la cual permitió conocer la composición elemental presente. Las micrografías permitieron conocer la distribución de los átomos de tungsteno, molibdeno, hierro, oxígeno y aluminio en la superficie del catalizador.

La comparación de los resultados obtenidos por análisis SEM-EDX respecto al contenido nominal para los catalizadores trimetálicos (W, Mo y Fe), bimetálicos (W y Fe) y un monometálico (Fe) se presenta en la Tabla 4.2. Se puede apreciar que para los catalizadores de alta carga de hierro (2% m/m), los resultados del análisis SEM en su mayoría son distintos a los contenidos nominales para todos los catalizadores, lo cual nos indica que en ningún caso se logró la dispersión uniforme de los metales en el soporte o que el contenido real es mayor al nominal.

Tabla 4.2. Contenido elemental en los catalizadores mediante SEM y su valor nominal

Catalizador		Contenido (% peso)					
		SEM			Nominal		
		W	Mo	Fe	W	Mo	Fe
Alta carga	W8-Mo8/Fe2/Al-Bh	7.43	16.57	6.13	8	8	2
	W8/Mo8/Fe2/Al-Bh	9.05	15.72	6.29	8	8	2
	Mo8/W8/Fe2/Al	15.49	24.56	2.00	8	8	2
	W8/Fe2/Al	18.91	-	3.51	8	-	2
	Fe2/W8/Al	7.41	-	5.99	8	-	2
	Fe2-W8/Al	21.98	-	5.04	8	-	2
	Fe2/Al	-	-	7.20	-	-	2
Baja carga	Mo8/W8/Fe1/Bh	8.39	11.08	1.02	8	8	1
	Mo4/W4/Fe1/Bh	4.16	6.24	1.07	4	4	1
	W8/Fe1/Bh	8.25	-	1.00	8	-	1
	W4/Fe1/Bh	6.94	-	1.77	4	-	1

Con relación a los catalizadores con baja carga de hierro (1% m/m) se analizaron los catalizadores bimetalicos (WFe) y estos mismos después de añadir Mo. Se observa que la carga nominal con respecto a la obtenida en el análisis SEM tienen una diferencia significativamente menor en comparación a los catalizadores con alta carga de hierro. Para los catalizadores con 8% de W y 8% de Mo (% m/m) se aprecia que solo se tiene una diferencia significativa (38%) de Mo en el catalizador Mo8/W8/Fe1/Bh, es posible que al ser el último en impregnar no se lograra la dispersión uniforme en el catalizador. Referente a los catalizadores con 4% de W y 4% de Mo (% m/m), el catalizador bimetalico presenta una diferencia en la carga de W del 74%, pero al observar el catalizador trimetalico, se aprecia que la carga obtenida es prácticamente igual a la nominal para el W y Fe. Esto exhibe el hecho de que existen puntos con mayor concentración de Mo, W y Fe, pues para el mismo catalizador (W4/Fe1/Bh y este mismo con la adición de Mo) el análisis SEM reporta diferentes concentraciones de W y Fe.

En la Figura 4.3 se presenta una micrografía y el mapeo elemental correspondiente al catalizador Mo8/W8/Fe2/Al. En la micrografía se observan zonas oscuras en donde no se encuentra presente en el soporte. Los mapeos muestran zonas con una coloración más intensa, las cuales representan zonas enriquecidas de los metales correspondientes en el área de análisis.

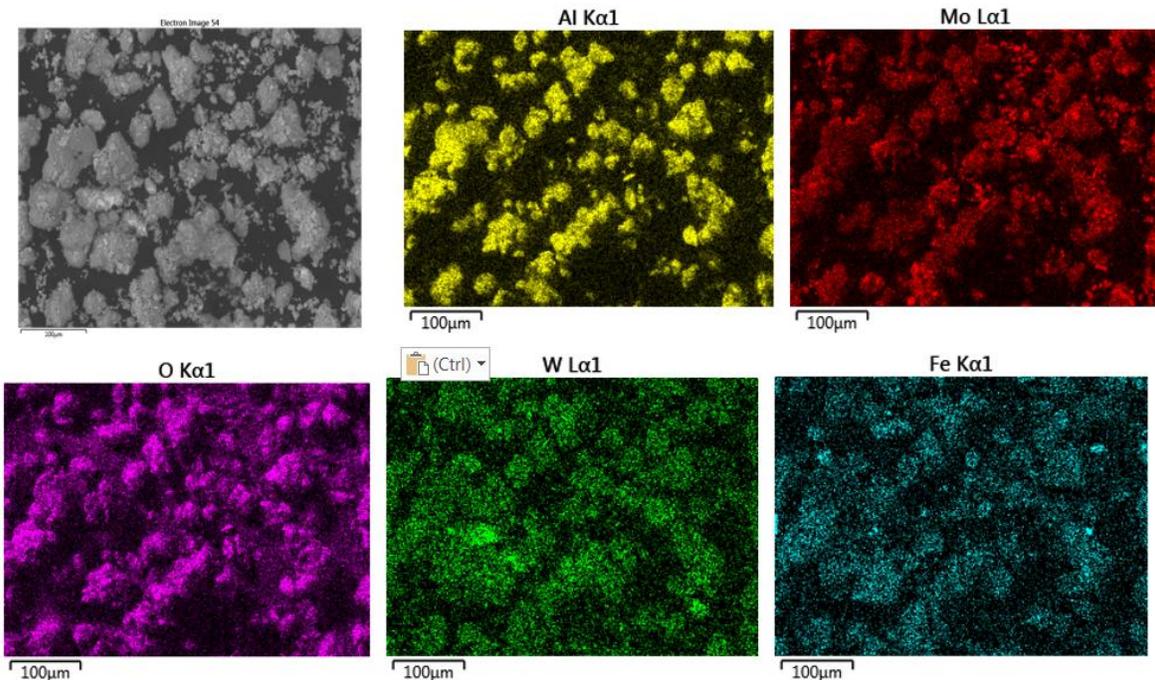


Figura 4.3. Micrografía y mapeo elemental de Mo8/W8/Fe2/Al.

Los resultados equivalentes a la Figura 4.3 para los demás catalizadores trimetálicos con alta carga de hierro no se muestran para evitar extender la sección, pero básicamente, todos los catalizadores con alto contenido de hierro presentan zonas con enriquecimiento de Mo, W y Fe por lo tanto los metales no se encuentran dispersos uniformemente en el soporte.

En la Figura 4.4 se presentan las micrografías correspondientes a los catalizadores trimetálicos con alta carga de hierro. Estos resultados son consistentes con los mapeos elementales ya que en los tres catalizadores se puede observar la presencia de zonas con mayor concentración de los metales en la superficie del soporte.

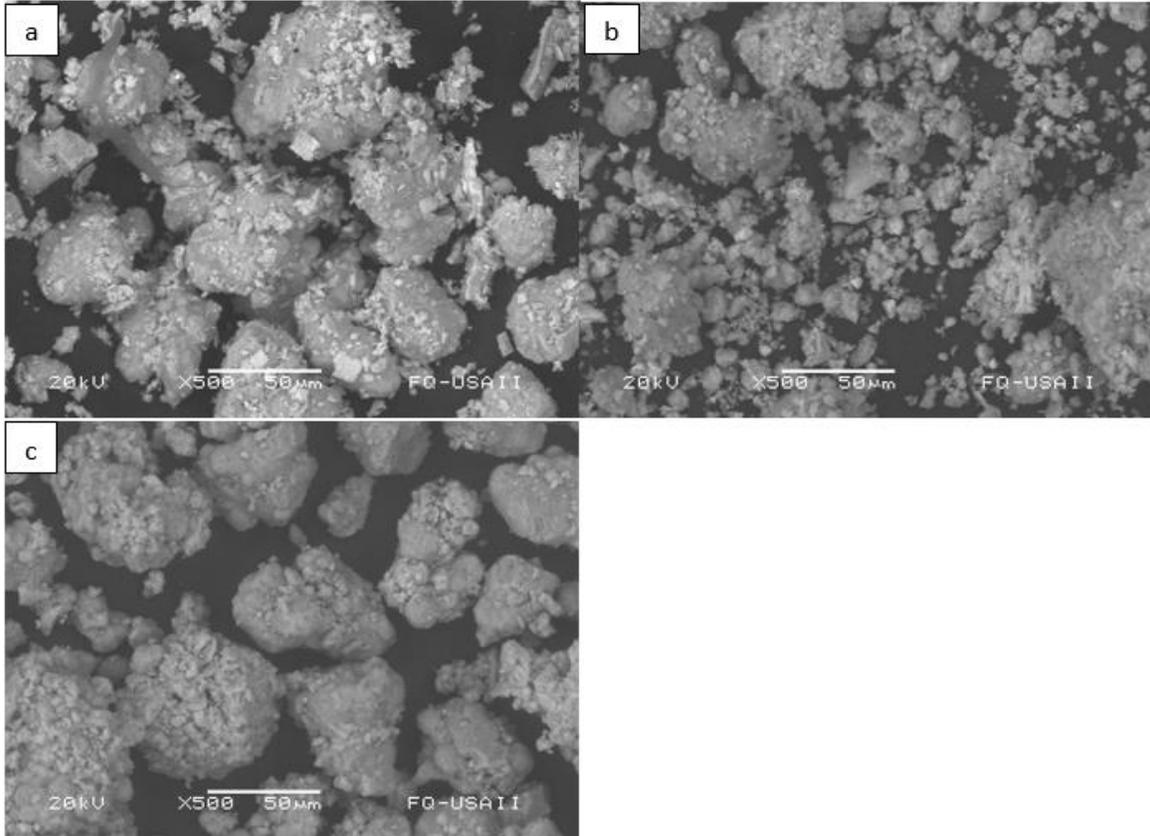


Figura 4.4. Micrografías: a) Mo₈/W₈/Fe₂/Al b) W₈-Mo₈/Fe₂/Al-Bh c) W₈/Mo₈/Fe₂/Al-Bh.

Los mapeos elementales para los catalizadores con baja carga de tungsteno y molibdeno (4% m/m) se muestran en la Figura 4.5. Comparando los mapeos de los catalizadores W₄/Fe₁/Bh y Mo₄/W₄/Fe₁/Bh, se observa que, el catalizador bimetalico presenta zonas de un color más intenso para ambos metales las cuales podrían indicar aglomeraciones (W y Fe), mientras que en el catalizador trimetalico estas zonas de color más intenso solo son visibles en el Mo.

Los mapeos elementales son congruentes con lo expuesto en la Tabla 4.2, confirmando la existencia de zonas con mayor concentración de los metales W y Fe para la muestra examinada de W₄/Fe₁/Bh en relación con la muestra examinada de este mismo después de añadir Mo (Mo₄/W₄/Fe₁/Bh).

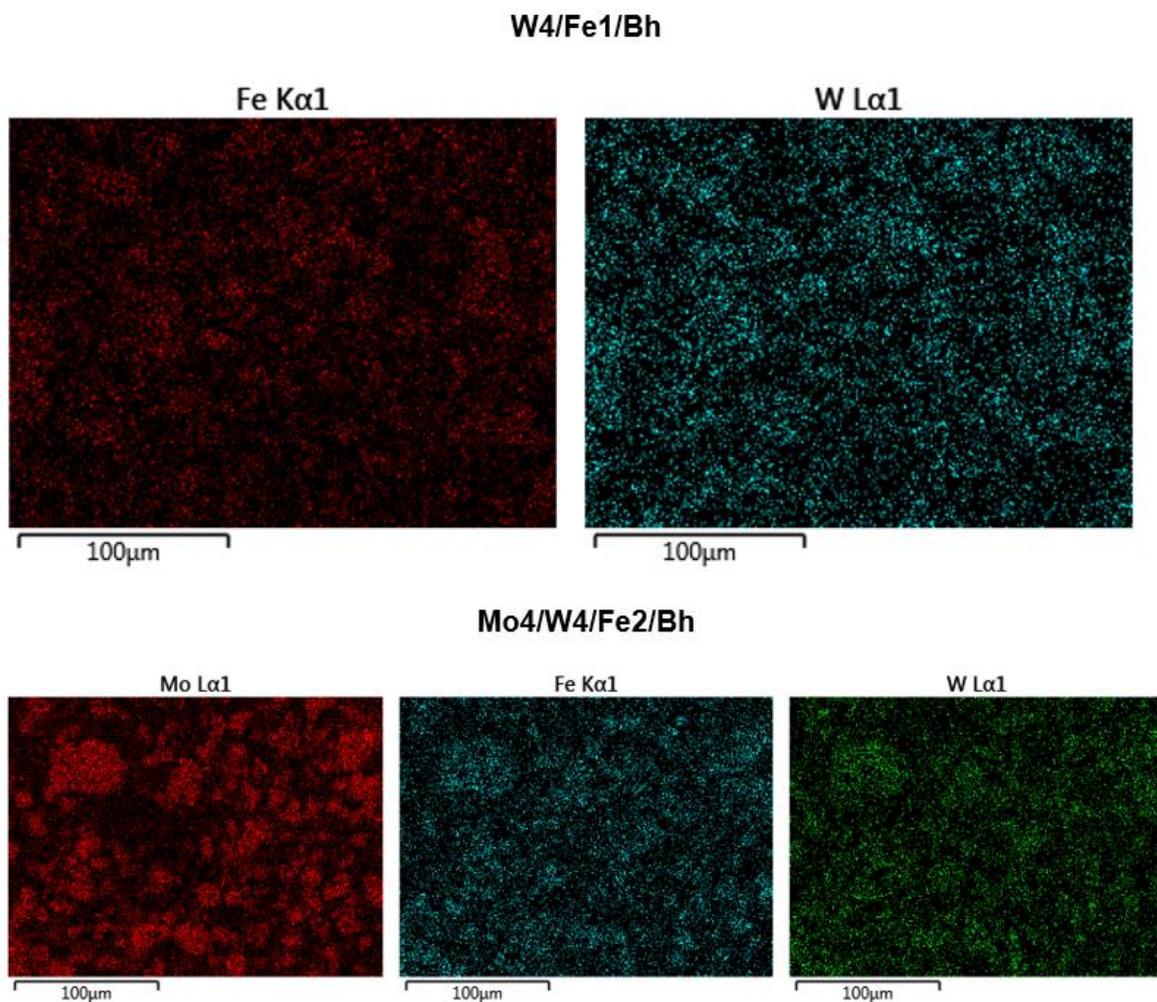


Figura 4.5. Mapeo elemental de W4/Fe1/Bh y Mo4/W4/Fe1/Bh.

La Figura 4.6 muestra los mapeos elementales de W8/Fe1/Bh y Mo8/W8/Fe1/Bh. El mapeo elemental de W8/Fe1/Bh muestra que no se logró una dispersión uniforme de W y Fe en el área de análisis.

Respecto al catalizador trimetálico (Mo8/W8/Fe1/Bh) los resultados muestran que la distribución de tungsteno y hierro es uniforme en el área de análisis, pero se detectan zonas con mayor concentración de Mo. El análisis elemental de este catalizador en la Tabla 4.2 tiene una diferencia de 38.5% respecto al nominal, es posible que al ser el último en impregnar no se lograra la dispersión uniforme del Mo en el catalizador, debido a que el soporte ya estaba cubierto por el W y Fe.

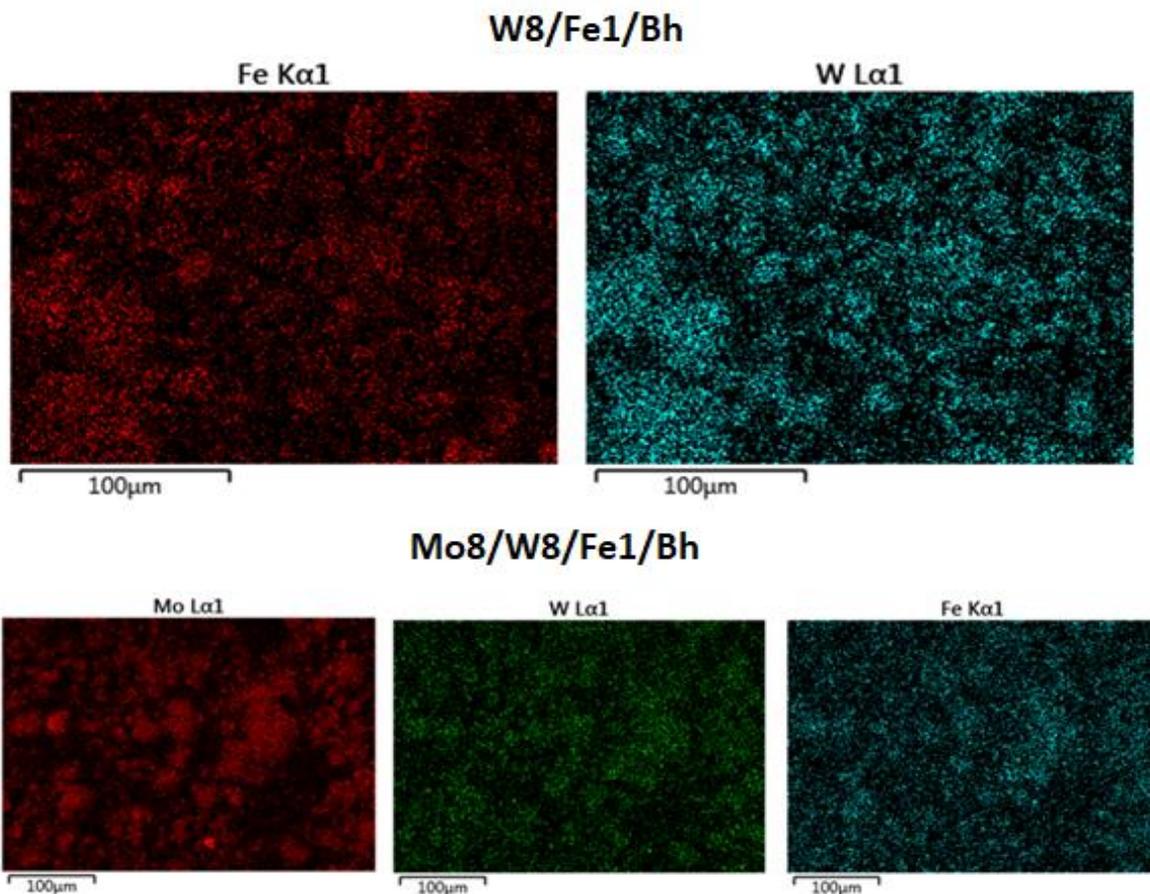


Figura 4.6. Mapeo elemental de W8/Fe1/Bh y Mo8/W8/Fe1/Bh.

Las micrografías de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos de baja carga se presentan en la Figura 4.7. Para W4/Fe1/Bh, W8/Fe1/Bh y Mo4/W4/Fe1/Bh se observa una distribución uniforme de los metales. Por otra parte, en Mo8/W8/Fe1/Bh la carga de los metales excede a la monocapa del soporte por lo cual es de esperarse la formación de aglomeraciones.

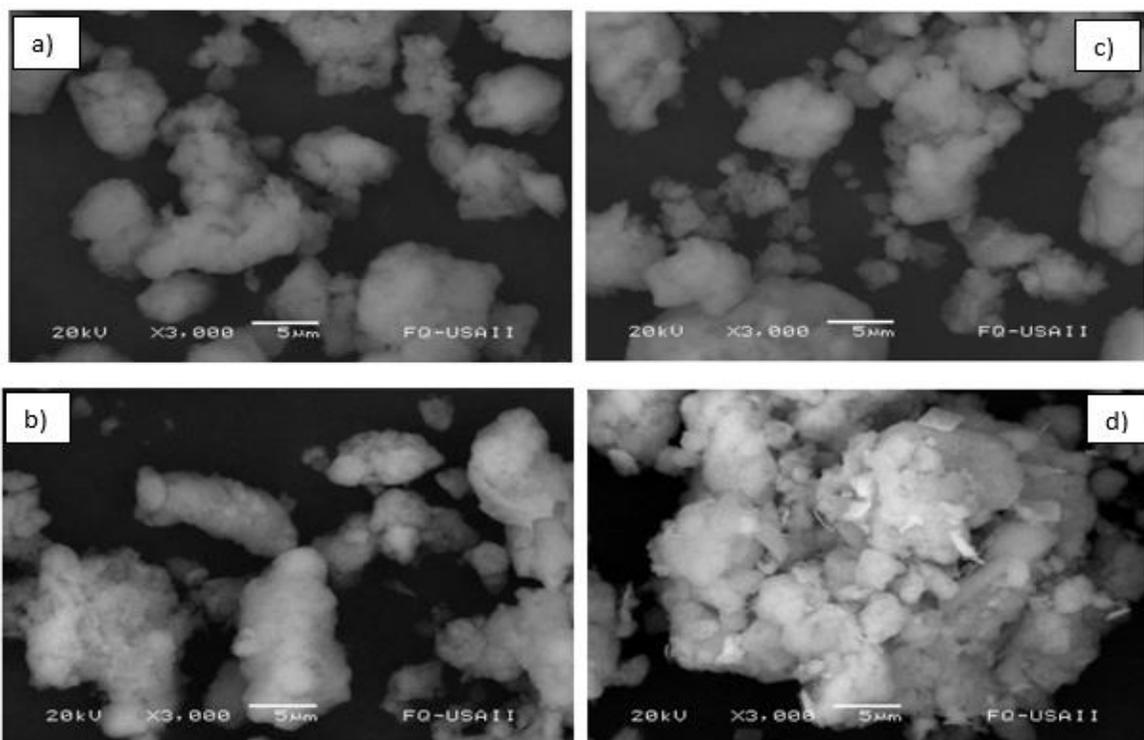


Figura 4.7. Micrografías: a) W4/Fe1/Bh b) W8/Fe1/Bh c) Mo4/W4/Fe1/Bh d) Mo8/W8/Fe1/Bh.

4.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

El análisis por TPR permitió identificar las especies de óxidos metálicos presentes en los catalizadores preparados, al igual que su carga. En esta sección se presentan los perfiles de reducción obtenidos.

4.1.3.1 Perfiles de TPR de referencia

En la Figura 4.8 se presenta el termograma del WO_3 másico preparado, el cual servirá de referencia para los termogramas de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos. Se pueden apreciar dos temperaturas de reducción, la primera a $570^\circ C$ y la segunda a $740^\circ C$. Además, el perfil de reducción muestra dos hombros, uno en cada pico.

La reducción de WO_3 másico ocurre en tres pasos (Ogata et al., 1973): 1) la reducción de WO_3 a $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ en el primer hombro, 2) la reducción de $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ a WO_2 a una temperatura máxima (T_{max}) de 570°C y 3) la reducción de WO_2 a W . El segundo hombro sobre 770°C es consecuencia del tamaño de la muestra y a problemas difusionales en la reducción de WO_3 (Mangnus et al., 1994; Vermeire et al., 1989)

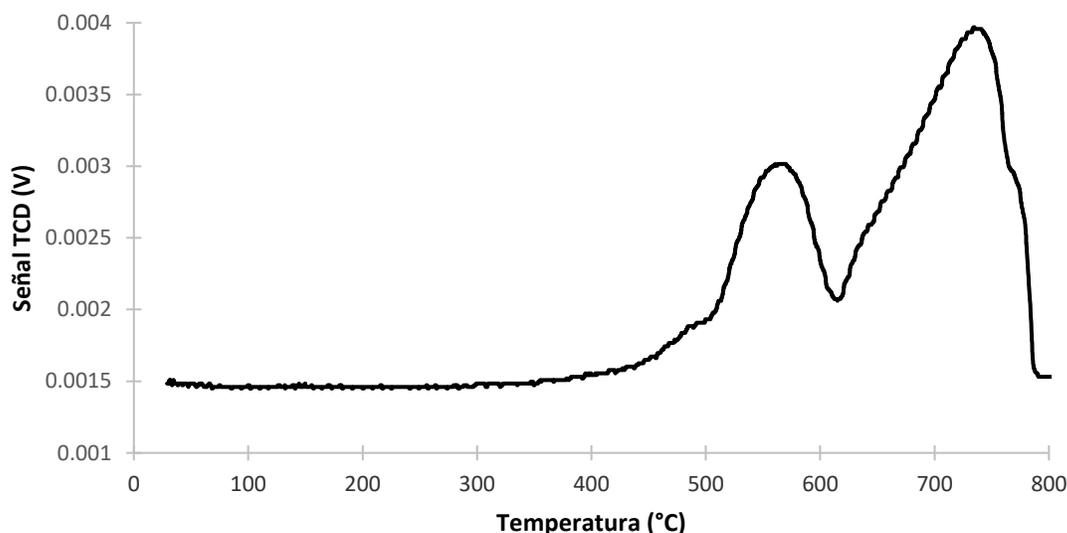


Figura 4.8. Perfil de TPR de WO_3 másico.

La Figura 4.9 presenta el perfil de TPR para los catalizadores bimetálicos con alta carga de hierro, los cuales sirvieron de referencia para los catalizadores trimetálicos. En los tres caso se observa un primer pico a una temperatura entre 200 y 500°C el cual corresponde a la reducción de hierro. A condiciones con casi nula cantidad de cantidad de agua producida durante la reacción, la reducción de Fe_2O_3 ocurre en una etapa de Fe_2O_3 a Fe^0 (Zielinsky et al., 2010).

Despues de los 500°C se presenta la reducción de dos especies con diferente coordinación: especies tetraédricas (W_{th}) y octaédricas (W_{oct}) de tungsteno (Salvati et al., 1981).

Las especies W_{th} pueden estar en forma aislada y como dimero, la formación de estas especies se favorece a cargas elevadas de tungsteno (Vuurman et al., 1992).

Las especies W_{oct} se encuentran polimerizadas en cadenas bidimensionales, estas especies se reducen a temperaturas mas bajas, la reducción ocurre en un intervalo amplio de temperatura. La formación de estas especies se favorece a cargas elevadas de tungsteno (Horsley et al., 1987).

Se observa que el primer pico es mas grande para el catalizador en el cual se impregno hierro al final a este le sigue el catalizador simultaneo y por ultimo el catalizador donde se impregno el hierro primero. Para la reducción de tungsteno se observa el mismo comportamiento, siendo el pico mas grande en el cual se impregnó tungsteno al final.

Los resultados indican que el orden de impregnación determina la interacción de los metales con el soporte. De esta manera los catalizadores donde interactua primero o simultaneamente el tungsteno con el soporte ($Fe_2/W_8/Al$ y Fe_2-W_8/Al) la reducción de Fe_2O_3 a Fe^0 ocurre a temperaturas mas bajas, consecuencia de la debil interacción del hierro con el soporte. Por otra parte se observa que al impregnar primero el tungsteno ($Fe_2/W_8/Al$) se favorece la formación de especies W_{th} las cuales forman un enlace muy fuerte, en consecuencia la reducción ocurre a altas temperaturas (Arena et al., 1999).

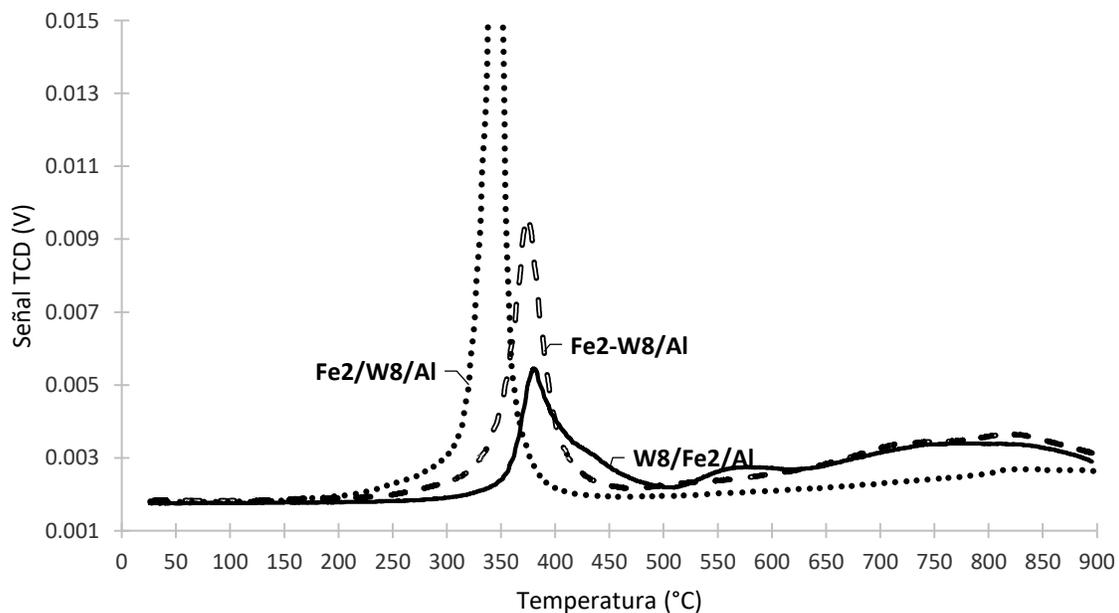


Figura 4.9. Perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos con alta carga de hierro.

Para los catalizadores Fe₂-W₈/Al y W₈/Fe₂/Al se observa la reducción de las dos especies de tungsteno (W_{th} y W_{oct}) desde los 500°C. Respecto a W₈/Fe₂/Al se percibe un hombro en el primer pico el cual corresponde al WO₃ en forma de microcristal que se forma en la superficie (Vermaire et al., 1989).

Los perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos con baja carga de hierro se exponen en la Figura 4.10. En la zona de reducción a baja temperatura para ambos catalizadores se observa un pico con dos hombros, el primer hombro a una Tmax de 310 °C para ambos catalizadores, corresponde a la reducción de Fe₂O₃ a Fe₃O₄. El pico correspondiente al proceso de reducción de Fe₃O₄ a Fe⁰ a una Tmax de 380 °C para W₈/Fe₁/Bh y una Tmax de 475 °C para W₄/Fe₁/Bh y el segundo hombro corresponde a la reducción de WO₃ en forma de microcristales.

De acuerdo con Wimmers et al. (1986) la literatura en condiciones secas y velocidades de calentamiento entre 0.2 y 10 °C por minuto la reducción de Fe₂O₃ a Fe⁰ ocurre en dos etapas: de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ (287-417°C) y Fe₃O₄ a Fe⁰ (300-480°C).

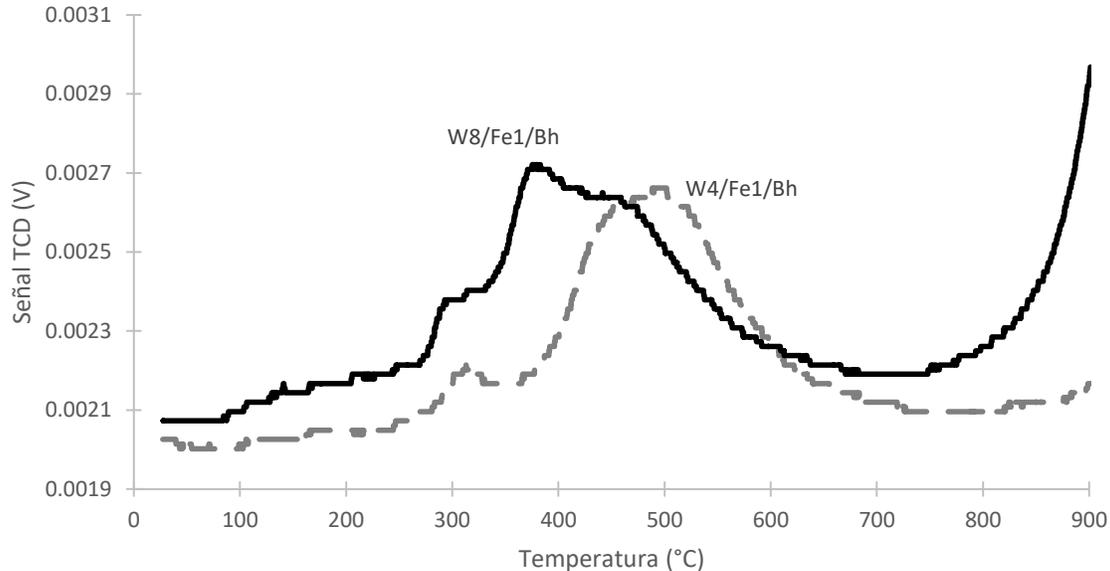


Figura 4.10. Perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos con baja carga de hierro.

De acuerdo con Horsley et al. (1987) a bajas cargas de W se favorece la formación de las especies W_{th} , mientras que a altas cargas se favorece la formación de las especies W_{oct} , las cuales se reducen a temperaturas más bajas (Horsley et al.,

1987). En la zona de reducción a alta temperatura se presenta la reducción de las especies de tungsteno. Para W8/Fe1/Al se observa la reducción de W a una menor temperatura (a partir de los 670°C) es posible que se trate de especies W_{oct} , las cuales se reducen a una menor temperatura debido a que interaccionan débilmente con el soporte y para W4/Fe1/Al se presenta la reducción de las especies W a una temperatura mayor (a partir de los 800°C), es posible que se trate de especies W_{th} las cuales se reducen a una mayor temperatura.

4.1.3.2 Perfiles de TPR de catalizadores trimetálicos

Los perfiles de reducción para los catalizadores trimetálicos con alto contenido de hierro se presentan en la Figura 4.11. Para W8/Mo8/Fe2/Al-Bh y W8-Mo8/Fe2/Al-Bh en la zona de baja temperatura se observa un pico mas pronunciado que para Mo8/W8/Fe2/Al, mientras que en la zona de reducción de alta temperatura se presenta un pico mas grande para Mo8/W8/Fe2/Al.

Respecto a los catalizadores donde interactúa primero el molibdeno con el hierro se observa un pico en un intervalo de temperatura de 250 a 450°C. Es posible que al interactuar el hierro con el molibdeno durante la calcinación se forme la especie “ferrimolibdita” (Del Río et al., 2007) y esta especie sea la que se reduce en el intervalo de temperatura de 250 a 450°C. Zhang et al. Reportan la reducción de ferrimolibdita ($Fe_2(MoO_4)_2$) a una temperatura de 580°C para 20 mg de un catalizador másico de hierro y molibdeno con una relación de Fe/Mo de 0.29 con una mezcla de N_2 y H_2 (7.63% H_2) (Zhang et al., 1995). De acuerdo con los resultados de análisis elemental la relación Fe/Mo para los catalizadores donde interactúa primero el molibdeno con el hierro es 0.37, similar a la reportada.

En la zona de reducción de alta temperatura se presentan los procesos de reducción de las especies W_{th} y W_{oct} .

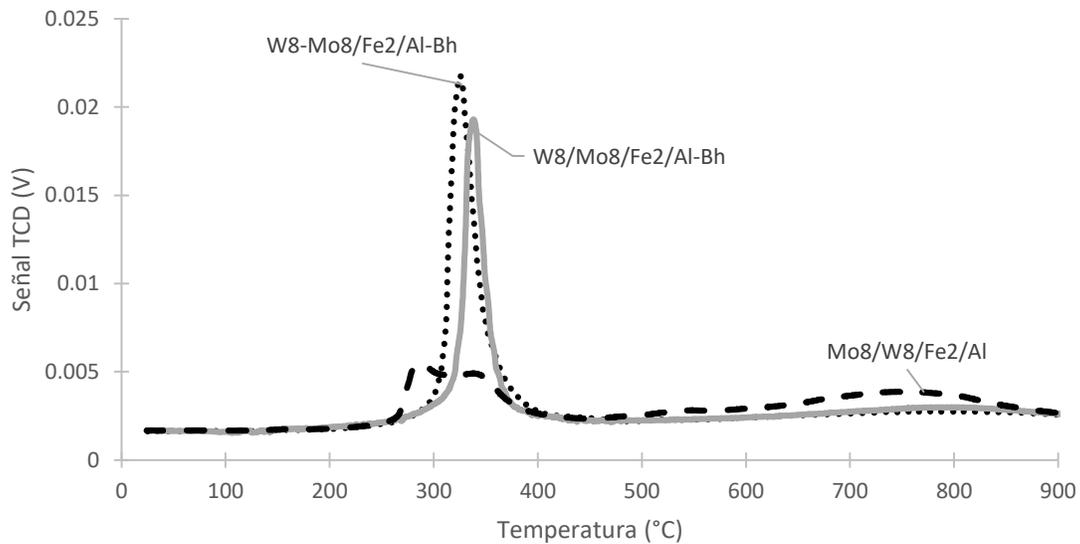


Figura 4.11. Perfiles de reducción de los catalizadores trimetálicos con alta carga de hierro.

En la Figura 4.12 se muestra una ampliación del perfil de reducción de Mo8/W8/Fe2/Al900 para poder observar a mayor detalle cada uno de los picos. A bajas temperaturas se aprecian dos picos, el primer corresponde al proceso de reducción de las especies octaédricas de Mo ($\text{Mo}_{\text{oct}}^{6+}$ a Mo_{oct}^4) a una T_{max} de 285 °C, estas especies interactúan débilmente con el soporte (Alvarez, 2016). El segundo pico pertenece a la reducción de Fe_2O_3 a Fe^0 a una T_{max} de 345 °C. Los resultados anteriores concuerdan con aquellos que reportan la reducción a temperatura programada de catalizadores de hierro y molibdeno soportados en alúmina Catapal B (Velázquez, 2017).

La zona de reducción a alta temperatura corresponde a 5 procesos de reducción: 1) el hombro a una T_{max} de 550 °C se presenta la reducción de WO_3 en forma de microcristales (Vermaire, et al., 1989), 2) la reducción de las especies octaédricas de Mo ($\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ a Mo_{oct}^0), 3) la reducción de las especies tetraédricas de Mo ($\text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$); se ha reportado que las especies de Mo_{th} se encuentran en monocapa e interactúan fuertemente con el soporte (López et al., 1991, 2000; Regabulto et al., 1994; Cedeño et al., 2014; Alvarez, 2016), 4) la reducción de las especies W_{oct} y 5) la reducción de las especies W_{th} . (Salvati et al., 1981; Horsley et al., 1987).

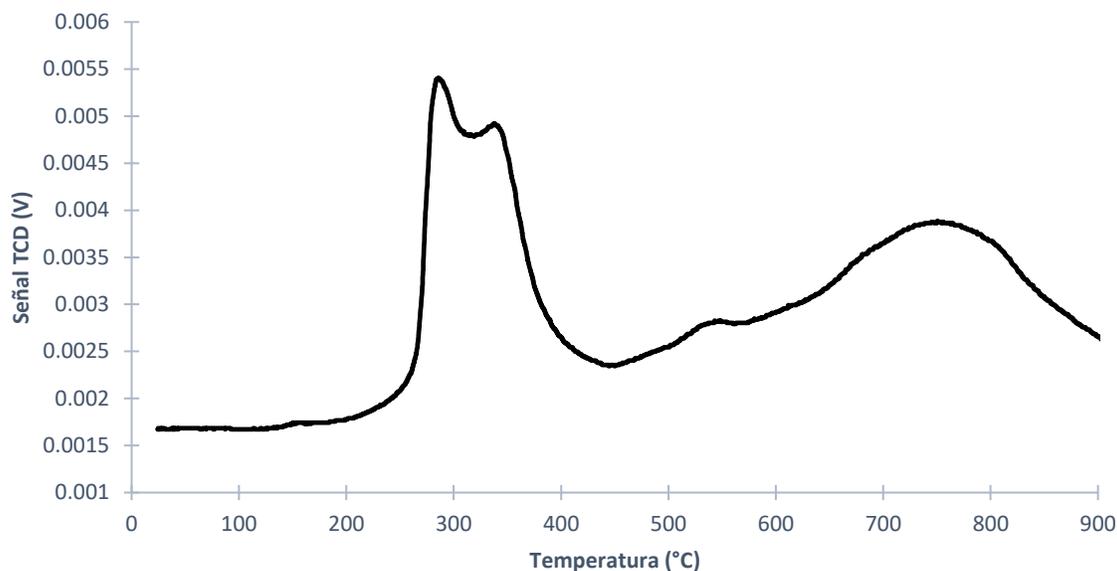


Figura 4.12. Perfil de reducción Mo8/W8/Fe2/Al.

Los perfiles de reducción de los catalizadores trimetálicos con baja carga de hierro se muestran en la Figura 4.13. La reducción de Mo8/W8/Fe1/Bh muestra dos zonas de reducción. La zona de reducción de baja temperatura presenta dos picos, el primero corresponde a la reducción de las especies octaédricas de Mo ($\text{Mo}_{\text{oct}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$) a una T_{max} de 320°C, el segundo corresponde a la reducción de Fe_2O_3 a Fe^0 a un T_{max} de 390 °C. La zona de reducción de alta temperatura corresponde a cuatro procesos de reducción: 1) la reducción de las especies octaédricas de Mo ($\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ a Mo_{oct}^0), 2) la reducción de las especies tetraédricas de Mo ($\text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$), 3) la reducción de las especies W_{oct} y 4) la reducción de las especies W_{th} . (Salvati et al., 1981; Horsley et al., 1987).

Respecto a la reducción de Mo4/W4/Fe1/Bh se observa que el pico que corresponde a la reducción de las especies octaédricas de Mo ($\text{Mo}_{\text{oct}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$) se recorre 20°C hacia temperaturas mayores, con relación a la reducción de Fe_2O_3 a Fe^0 a diferencia de Mo8/W8/Fe1/Al no se presenta un pico sino que la reducción ocurre en un amplio intervalo de temperatura de 380 a 570°C debido a que la interacción entre el hierro y el soporte es mas fuerte para Mo4/W4/Fe1/Bh. Después de los 570°C se presentan los procesos de reducción de las especies octaédricas de Mo ($\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ a Mo_{oct}^0), las especies tetraédricas de Mo ($\text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$) y las

especies W_{oct} en un intervalo de temperatura de 580 a 850°C. Por último, a una temperatura de 790°C comienza la reducción de las especies W_{th} .

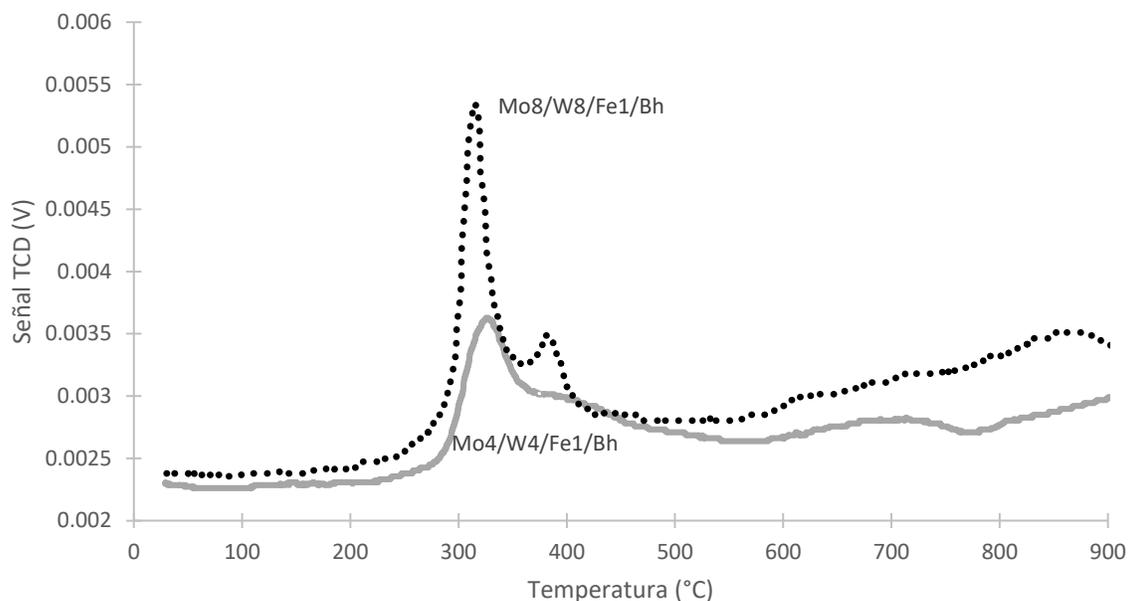


Figura 4.13. Perfiles de reducción de los catalizadores trimetálicos con baja carga de hierro.

Se observó que en el catalizador con menor contenido de tungsteno y molibdeno ($Mo4/W4/Fe1/Bh$) presenta una mayor cantidad de especies de W_{th} y Mo_{th} , lo cual indica que los catalizadores con bajo contenido de W y Mo predominan las especies que interactúan fuertemente con el soporte, por esta razón la reducción se recorre a temperaturas mayores. El catalizador con mayor contenido de molibdeno y tungsteno ($Mo8/W8/Fe1/Bh$) presenta una mayor cantidad de especies W_{oct} y Mo_{oct} , lo cual sugiere que este catalizador contiene especies que interactúan débilmente con el soporte (Alvarez, 2016; López, 2017).

La Figura 4.14 presenta los perfiles de reducción para los catalizadores trimetálicos preparados mediante impregnación sucesiva siguiendo el siguiente orden de impregnación: primero Fe, después W y al final Mo ($Mo8/W8Fe2/Al$ y $Mo8/W8Fe1/Bh$). En general los dos catalizadores presentan los mismos procesos de reducción con excepción del proceso de reducción de WO_3 másico. pero se muestra que el catalizador con alta carga de hierro presenta un consumo de hidrógeno mayor. La diferencia en el contenido nominal es solo 1% de Fe, por tal

motivo, solo debería presentarse una diferencia significativa del consumo de hidrógeno en el pico correspondiente al proceso de reducción de Fe_2O_3 a Fe^0 . Sin embargo, se presenta diferencia en el consumo de hidrogeno a lo largo de todo el perfil de reducción. El mayor consumo de hidrógeno para Mo8/W8Fe2/Al sugiere que el contenido real de W y Mo es mayor al contenido nominal.

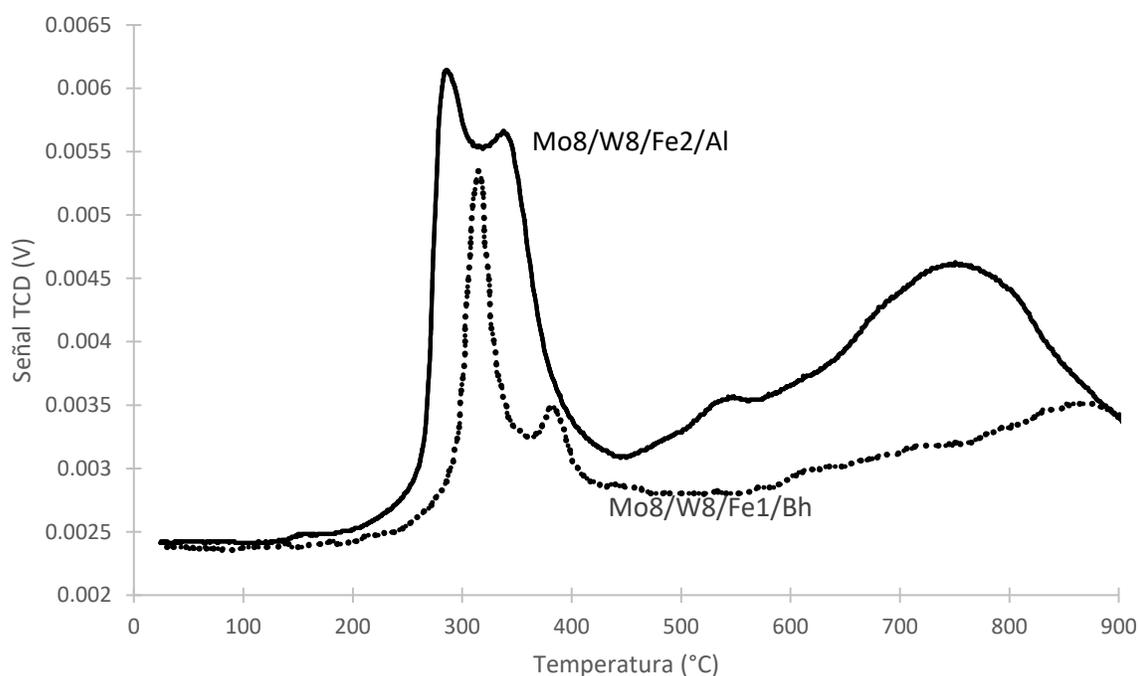


Figura 4.14. Perfiles de reducción de catalizadores trimetálicos Mo8/W8Fe2/Al y Mo8/W8Fe1/Bh.

El consumo de hidrógeno total de los catalizadores trimetálicos se muestra en la Tabla 4.3. El procedimiento del cálculo de consumo de hidrógeno es descrito en el Apéndice 1. El consumo de hidrógeno sólo puede ser comparable entre catalizadores que presentan los mismos procesos de reducción. Tal es el caso de W8/Mo8/Fe2/Al-Bh y W8-Mo8/Fe2/Al-Bh, los cuales presentan un consumo de hidrógeno similar 4.31 y 4.83 (mmol/gcat), respectivamente. Debido a que los dos tienen el mismo contenido nominal, congruente con los resultados obtenidos en SEM-EDX (Tabla 4.3).

Los catalizadores Mo8/W8/Fe2/Al y Mo8/W8/Fe1/Bh presentan prácticamente el mismo proceso de reducción, razón por la cual deberían presentar una diferencia

mínima en el consumo de hidrógeno consecuencia de la diferencia en la carga de hierro. Sin embargo, la diferencia en el consumo de hidrógeno es casi del doble, lo cual significa que el contenido real de Mo8/W8/Fe2/Al es mucho mayor al nominal.

Tabla 4.3. Consumo de hidrógeno total de catalizadores trimetálicos

Catalizador	Consumo de hidrógeno total (mmol/g cat)
Mo8/W8/Fe2/Al	4.24
W8/Mo8/Fe2/Al-Bh	4.31
W8-Mo8/Fe2/Al-Bh	4.83
Mo8/W8/Fe1/Bh	2.19
Mo4/W4/Fe1/Bh	1.44

La Tabla 4.4 resume el consumo de hidrógeno por especies Mo_{oct}, Mo_{th} y especies de WO_x obtenido por la deconvolución de los perfiles de reducción a temperatura programada. El procedimiento del cálculo es descrito en el Apéndice 1.

Los resultados del consumo de hidrógeno muestran que el predominio de una especie u otra depende de la carga de molibdeno y tungsteno. Al aumentar la carga de molibdeno y/o tungsteno se observa que la cantidad de especies octaédricas de molibdeno y tungsteno aumentan. Estos resultados son congruentes con lo reportado en la literatura, los cuales reportan que al aumentar la carga de molibdeno y/o tungsteno la cantidad de especies octaédricas de molibdeno y tungsteno aumentan, debido a que conforme aumenta la carga los espacios tetraédricos de la alúmina comienzan a llenarse. (Alvarez, 2016; López, 2017; Salvati et al., 1981)

Tabla 4.4. Relación de especies superficiales obtenidas por TPR

Catalizador	Consumo de H ₂ ($\mu\text{mol/gcat}$)		Relación $\text{Mo}_{\text{oct}}/\text{Mo}_{\text{th}}$	Consumo de H ₂ ($\mu\text{mol/gcat}$)			Relación $\text{W}_{\text{oct}}/\text{W}_{\text{th}}$
	Mo_{oct}	Mo_{th}		WO_3	W_{oct}	W_{th}	
Mo8/W8/Fe2/Al	316.22	140.78	2.25	9.30	470.97	37.27	12.64
Mo8/W8/Fe1/Bh	177.08	89.53	1.98	-	246.22	33.57	7.33
Mo4/W4/Fe1/Bh	102.83	55.54	1.85	-	17.54	157.86	0.11

La comparación del contenido nominal con el contenido obtenido a partir de las técnicas TPR y análisis SEM-EDX se muestra en la Tabla 4.5. Para el catalizador trimetálico con alto contenido de hierro (Mo8/W8/Fe2/Al), el contenido de molibdeno y tungsteno calculado mediante la técnica de TPR y los resultados del análisis elemental SEM-EDX es mucho mayor al contenido nominal.

Por otra parte, los catalizadores con baja carga de hierro (Mo8/W8/Fe1/Bh y Mo4/W4/Fe1/Bh) presentan un contenido nominal de tungsteno y hierro similar al obtenido mediante TPR y SEM-EDX.

Para los tres catalizadores el contenido de Mo calculado mediante TPR y obtenido mediante el análisis elemental SEM-EDX, es mayor al nominal.

Con los resultados de TPR y el análisis elemental SEM-EDX presentados en la Tabla 4.5, se puede afirmar que la carga real de los catalizadores con alto contenido de hierro es superior a la nominal. Lo que es atribuido a errores experimentales y a que no se tiene el equipo con la precisión necesaria para preparar catalizadores con una carga real igual a la nominal.

Tabla 4.5 Comparación del contenido de los metales obtenido a partir de las técnicas SEM-EDX y TPR

Catalizador	Contenido nominal (%m/m)			Contenido de los metales de acuerdo con TPR (%m/m)			Contenido de los metales de acuerdo con SEM-EDX (%m/m)		
	Mo	Fe	W	Mo	Fe	W	Mo	Fe	W
Mo8/W8/Fe2/Al	8	2	8	17.54	2.64	12.69	24.56	2.00	15.49
Mo8/W8/Fe1/Bh	8	1	8	10.23	1.58	6.86	11.08	1.02	8.39
Mo4/W4/Fe1/Bh	4	1	4	6.08	1.85	4.30	6.24	1.07	4.16

4.2 Pruebas de actividad catalítica

Para medir el desempeño de los catalizadores, se realizaron pruebas a dos fases en un reactor por lotes tomando muestras a diferentes tiempos de reacción y examinándolas en el cromatógrafo de gases. La actividad catalítica se evaluó en términos de la constante cinética de pseudo primer orden y la producción de sulfonas (ver Apéndice 3).

4.2.1 Pruebas de actividad catalítica de catalizadores bimetálicos

Se prepararon catalizadores bimetálicos de hierro y tungsteno. Los resultados de las pruebas de actividad de los catalizadores bimetálicos (WFe/Al) nos dio una referencia a seguir en la preparación de catalizadores trimetálicos (WFeMo/Al), tomando como referencia el orden de impregnación y la temperatura de reducción.

Las constantes cinéticas de pseudo primer orden para las pruebas de actividad de los catalizadores bimetálicos de hierro y tungsteno se presentan en la Tabla 4.6. La producción de sulfonas para los catalizadores bimetálicos después de 60 minutos transcurridos de la reacción se presenta en la Figura 4.15.

Tabla 4.6 Constantes cinéticas de pseudo primer orden de catalizadores oxidados para la conversión de DBT'S

Catalizador	K DBT	K 4-MDBT	K 4,6-DMDBT
W8/Fe2/Al	0.035	0.019	0.009
W8/Fe2/Al 500	0.069	0.034	0.017
W8/Fe2/Al 900	0.067	0.028	0.015
Fe2-W8/Al	0.016	0.008	0.004
Fe2-W8/Al 500	0.040	0.020	0.010
Fe2-W8/Al 900	0.021	0.011	0.006
Fe2/W8/Al	0.004	0.002	0.001
Fe2/W8/Al 500	0.036	0.013	0.006
Fe2/W8/Al 900	0.005	0.002	0.001

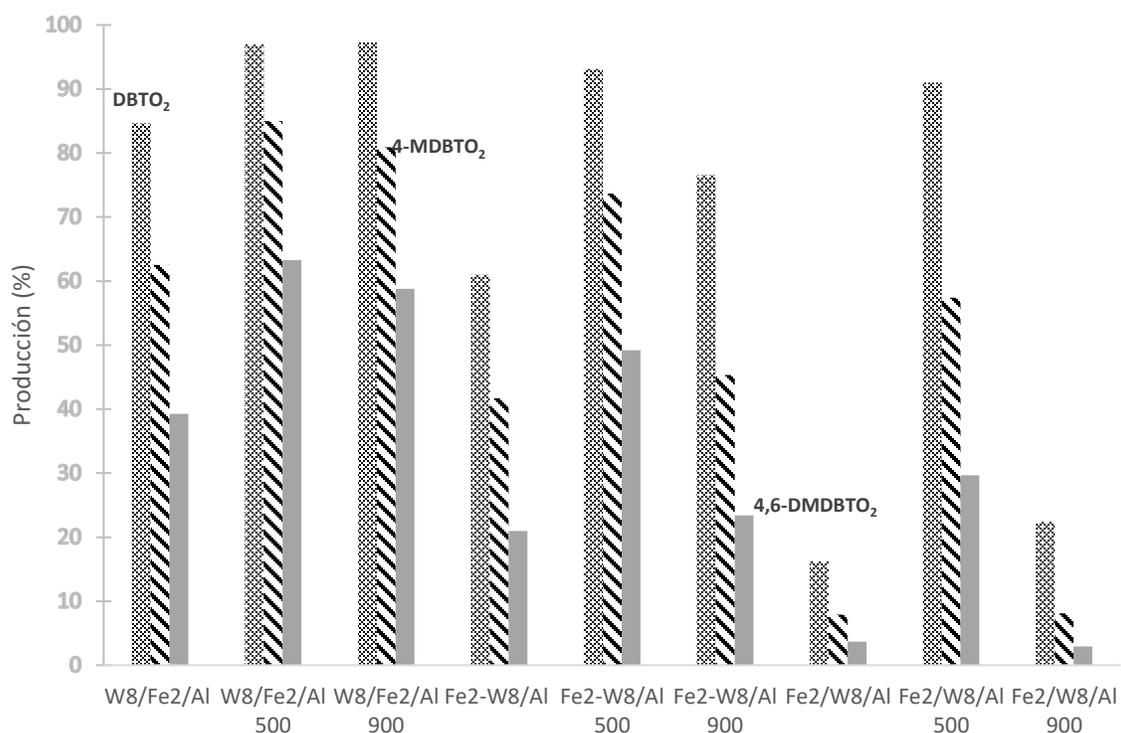


Figura 4.15. Producción de sulfonas a los 60 minutos para los catalizadores bimetalicos de hierro y tungsteno.

Los resultados mostrados en la Figura 4.15 señalan que los catalizadores reducidos a 500°C poseen una mayor actividad catalítica que sus similares. Por otra parte, los catalizadores en los cuales se impregnó primero hierro (W8/Fe2/Al, W8/Fe2/Al500 y W8/Fe2/Al900) presentan una mayor actividad catalítica. En consecuencia, el catalizador que tiene una mayor actividad catalítica es W8/Fe2/Al500.

Las constantes cinéticas expuestas en la Tabla 4.6 muestran que el valor de K DBT para los catalizadores oxidados disminuye un 46% al cambiar el orden de impregnación de 1° Fe y después W (W8/Fe2/Al) a una impregnación simultánea (Fe2-W8/Al) y al pasar a un orden de impregnación de 1° W y después Fe (Fe2/W8/Al) el valor de K DBT disminuye aún más (89%). Se ha reportado que el hierro no presenta actividad catalítica en la reacción de ODS (Velázquez, 2017), por lo tanto, es de esperar que los catalizadores donde se impregnó hierro al final y simultáneamente con el tungsteno (Fe2-W8/Al y Fe2/W8/Al) presenten menor actividad catalítica.

Otra observación importante es que los catalizadores reducidos a 500 °C presentan los valores de constantes cinéticas mayores en relación con sus similares en orden de impregnación, reducidos a 900°C y los calcinados.

De estos resultados se deduce que el método adecuado de preparación de catalizadores bimetalicos de hierro y tungsteno es; impregnar primero hierro y después tungsteno y reducirlo hasta una temperatura de 500°C ya que, a estas condiciones se presentó una mayor actividad catalítica, esto sugiere que las especies reducidas antes de los 500°C son más activas que las reducidas después de los 500°C.

4.2.2 Pruebas de actividad catalítica de catalizadores trimetalicos con alto contenido de hierro

Para preparar los catalizadores se utilizaron dos métodos de impregnación: impregnación simultánea de W y Mo e impregnación sucesiva variando el orden de impregnación de W y Mo.

4.2.2.1 Catalizadores oxidados

Para los catalizadores trimetálicos oxidados con alto contenido de hierro se presentan las constantes cinéticas de pseudo primer orden en la Tabla 4.7 y los resultados de producción de sulfonas a 90 minutos de reacción se muestran en la Figura 4.16.

Tabla 4.7. Constantes cinéticas de pseudo primer orden de catalizadores oxidados

Catalizador	K DBT	K 4-MDBT	K 4,6-DMDBT
W8-Mo8/Fe2/Al-Bh	0.012	0.007	0.004
W8/Mo8/Fe2/Al-Bh	0.032	0.020	0.013
Mo8/W8/Fe2/Al	0.013	0.008	0.006

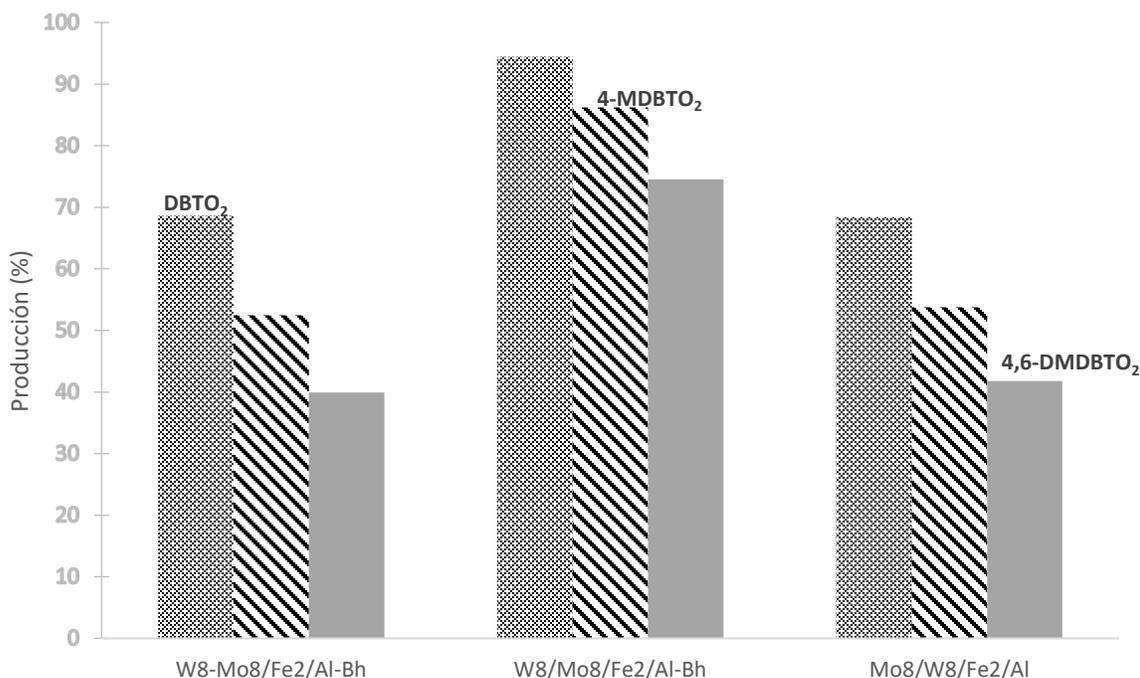


Figura 4.16. Producción de sulfonas a los 90 minutos para los catalizadores oxidados con alto contenido de hierro.

Al comparar los valores de las constantes cinéticas entre los catalizadores preparados con distinto orden de impregnación de la Tabla 4.7, se observa que al

preparar el catalizador siguiendo el siguiente orden de impregnación: 1° Fe, 2° Mo y 3° W (W8/Mo8/Fe2/Al-Bh), el valor de las constantes cinéticas es más del doble que de W8-Mo8/Fe2/Al-Bh y Mo8/W8/Fe2/Al.

Respecto a la Figura 4.16 se observa que W8/Mo8/Fe2/Al-Bh alcanza una producción de 94% para DBTO₂, mientras que W8-Mo8/Fe2/Al-Bh y Mo8/W8/Fe2/Al solo alcanzan una producción del 68%. Esto indica que en catalizadores oxidados el método indicado de preparación es una impregnación sucesiva, impregnando primero hierro, después molibdeno y al final tungsteno.

La Figura 4.17 muestra el consumo de peróxido de hidrógeno con respecto a la concentración de compuestos azufrados, estos valores son obtenidos por la yodometría (ver apéndice 2). Los resultados muestran que para los catalizadores oxidados la producción de sulfonas es proporcional al consumo de peróxido de hidrógeno, lo cual indica que los catalizadores tienen una selectividad similar hacia la producción de sulfonas.

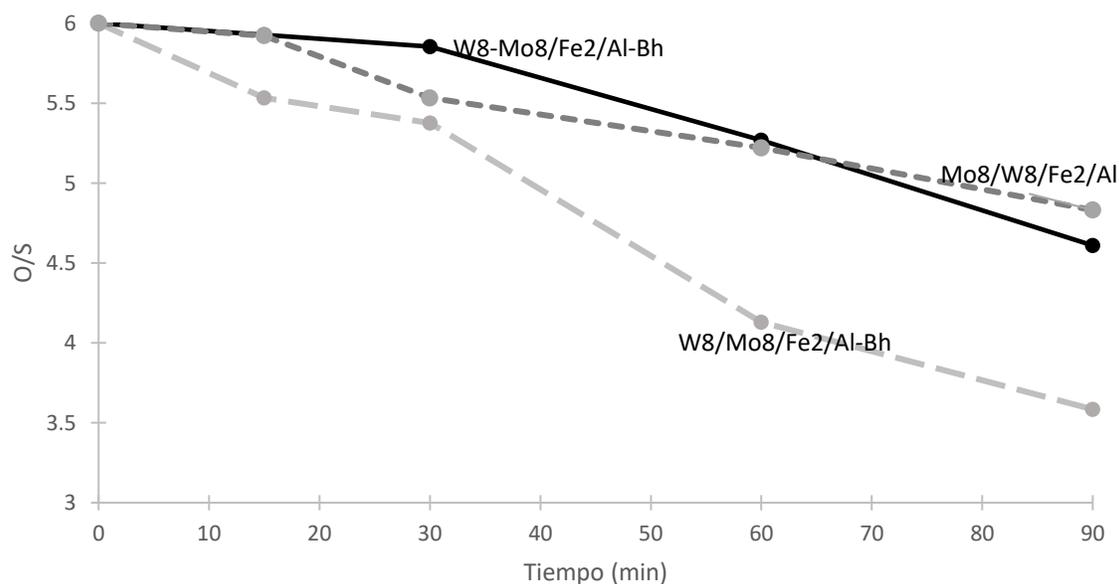


Figura 4.17. Consumo de peróxido de hidrógeno para los catalizadores trimetálicos oxidados con alto contenido de hierro.

4.2.2.2 Catalizadores parcialmente reducidos

Los catalizadores trimetálicos con alto contenido de hierro se obtuvieron mediante una reducción a temperatura programada; en la Tabla 4.8 se presentan las constantes cinéticas de pseudo-primer orden correspondientes a estos catalizadores. Los resultados muestran que los valores de las constantes cinéticas de los catalizadores parcialmente reducidos son mayores a las de sus homólogos sin reducir presentadas en la Tabla 4.7. Se ha reportado en la literatura que los catalizadores parcialmente reducidos de tungsteno y molibdeno presentan mayor actividad que sus similares calcinados, por lo tanto, es de esperar que los catalizadores parcialmente reducidos tengan una actividad catalítica mayor (Tolentino et al., 2015; Alvarez, 2016).

Tabla 4.8 Constantes cinéticas de pseudo primer orden de los catalizadores parcialmente reducidos

Catalizador	K DBT	K 4-MDBT	K 4,6-DMDBT
W8-Mo8/Fe2/Al-Bh900	0.046	0.037	0.031
W8/Mo8/Fe2/Al-Bh900	0.058	0.037	0.024
Mo8/W8/Fe2/Al900	0.110	0.080	0.060

La Figura 4.18 muestra una comparación de la producción de sulfonas usando los catalizadores parcialmente reducidos. Se puede observar una diferencia significativa para Mo8/W8/Fe2/Al900, pues a los 90 minutos se ha alcanzado una producción de sulfonas del 100% para DBTO₂, 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂. Al comparar los termogramas de TPR para los catalizadores trimetálicos con alto contenido de hierro parcialmente reducidos (Figura 4.11), se observa que Mo8/W8/Fe2/Al es el único catalizador que presenta el pico característico de reducción de especies tetraédricas de Mo. Álvarez (2016), sugiere que las especies tetraédricas presentan mayor actividad catalítica que las especies octaédricas, por lo que es posible que la presencia de las especies Moth sea la causa de que Mo8/W8/Fe2/Al presente una mayor actividad catalítica respecto a los otros

catalizadores, en los cuales solo se observa un pico de reducción, que probablemente corresponde a la reducción de ferrimolibdita.

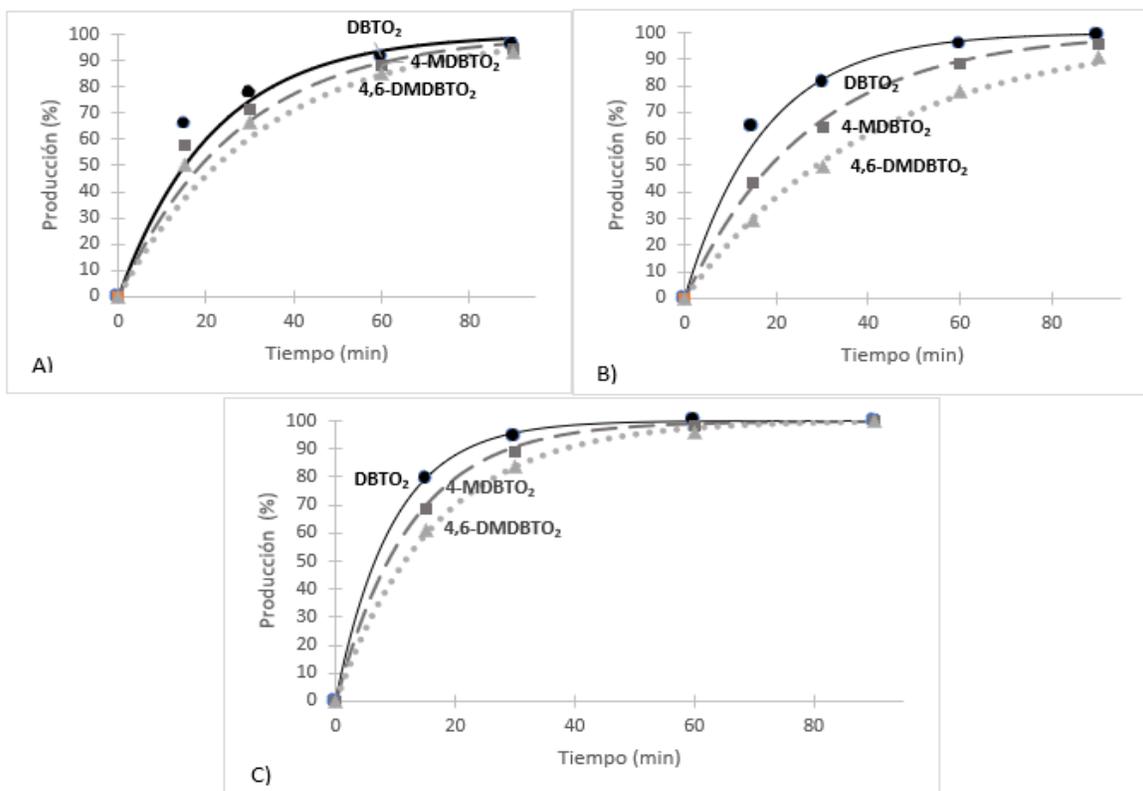


Figura 4.18 Producción de sulfonas: a) W8-Mo8/Fe2/Al-Bh, b) W8/Mo8/Fe2/Al-Bh y c) Mo8/W8/Fe2/Al.

El perfil del consumo de H₂O₂ para los catalizadores parcialmente reducidos se presenta en la Figura 4.19. Al igual que en los catalizadores oxidados se observa que hay una relación en el aumento de la producción de sulfonas y el aumento en el consumo de peróxido de hidrógeno.

A los 90 minutos de reacción se observa que el consumo de H₂O₂ en W8/Mo8/Fe2/Al-Bh900 sobrepasa al consumo de H₂O₂ en Mo8/W8/Fe2/Al900, debido a que Mo8/W8/Fe2/Al900 a los 60 minutos ha alcanzado una producción de sulfonas de 100% para DBTO₂ y cercana al 100% para 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂.

Es importante señalar que, aunque Mo8/W8/Fe2/Al900 es muy activo, el catalizador es poco selectivo a la producción de sulfonas pues se necesita más del doble de la cantidad estequiométrica de H₂O₂ para lograr el 100% de conversión de DBT's.

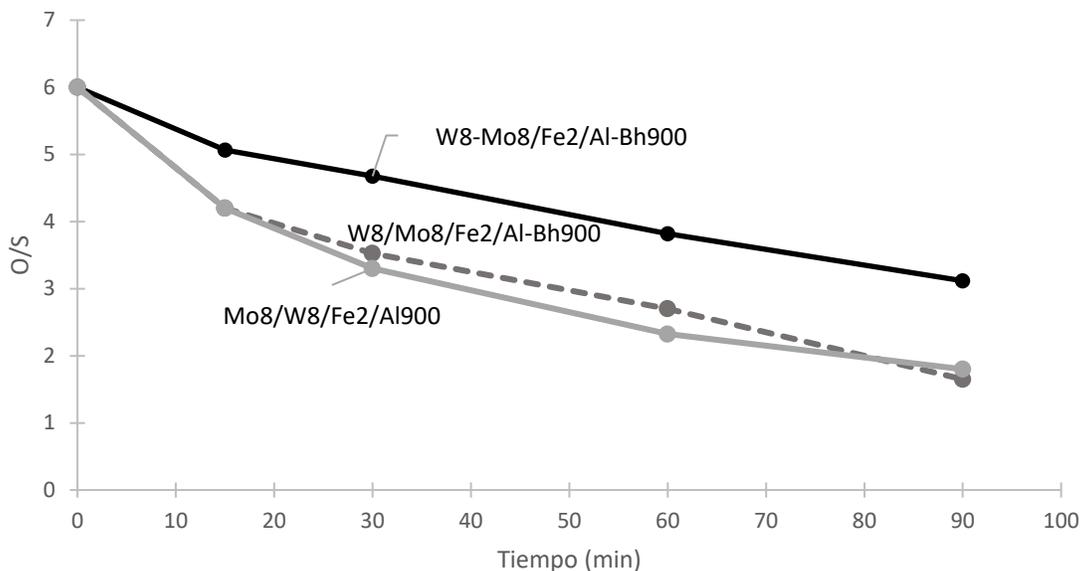


Figura 4.19. Consumo de peróxido de hidrógeno para los catalizadores trimetálicos parcialmente reducidos con alto contenido de hierro.

4.2.3 Pruebas de actividad catalítica de catalizadores trimetálicos con bajo contenido de hierro

La serie de catalizadores trimetálicos con bajo contenido de hierro, cuenta con dos catalizadores bimetálicos (W8/Fe1/Bh y W4/Fe1/Bh) y dos catalizadores trimetálicos (Mo8/W8/Fe1/Bh y Mo4/W4/Fe1/Bh) y sus homólogos parcialmente reducidos, preparados con distintos contenidos de tungsteno y molibdeno manteniendo fijo el contenido de hierro.

4.2.3.1 Catalizadores oxidados

En la Figura 4.20 se presenta la producción de sulfonas para los catalizadores bimetálicos con bajo contenido de hierro. Se observa que la producción de sulfonas

se duplica al aumentar la carga de W (de W4/Fe1/Bh a W8/Fe1/Bh). Al comparar los termogramas de la Figura 4.10, observamos que en W4/Fe1/Bh se favorece la formación de especies W_{th} y en W8/Fe1/Bh se favorece la formación de especies W_{oct} . De acuerdo con trabajos previos (López, 2017), las especies W_{oct} son más activas que las especies W_{th} , por tal motivo, es de esperarse que W8/Fe1/Bh sea más activo.

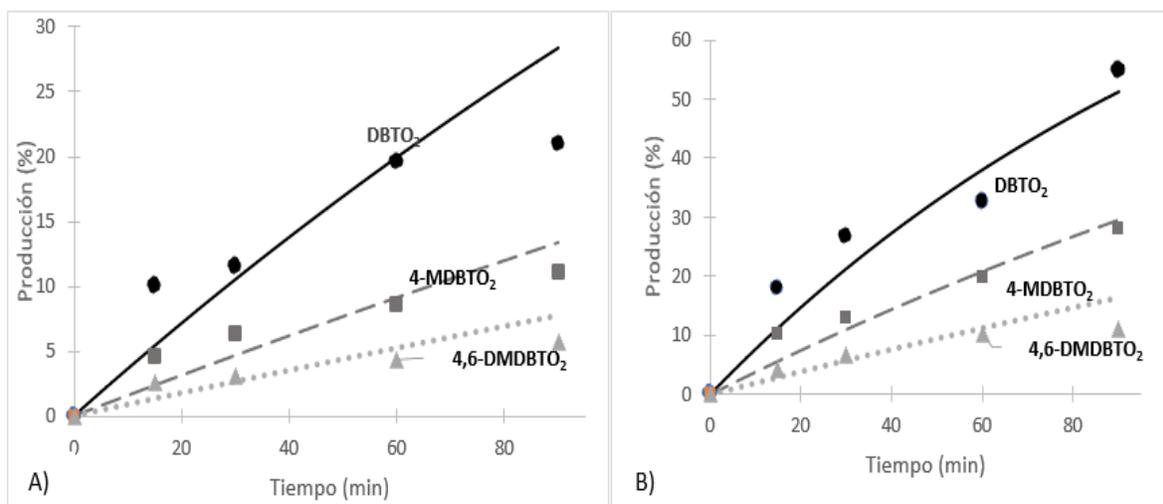


Figura 4.20 Producción de sulfonas para: A) W4/Fe1/Bh y B) W8/Fe1/Bh.

La producción de sulfonas para los catalizadores trimetálicos con bajo contenido de hierro se presenta en la Figura 4.21. Se observa que al duplicar la carga de Mo y W (Mo4/W4/Fe1/Bh a Mo8/W8/Fe1/Bh) la producción de las sulfonas aumenta un 75% para el DBTO₂ y más del doble para el 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂. Al comparar la relación de especies superficiales obtenidas por TPR (Tabla 4.4), se observa que en Mo4/W4/Fe1/Bh la relación Mo_{oct}/Mo_{th} es ligeramente menor que Mo8/W8/Fe1/Bh ya que a bajas cargas de Mo se favorece la formación de especies Mo_{th} (Alvarez, 2016). Respecto a la relación W_{oct}/W_{th} , se observa que es 67 veces mayor para Mo8/W8/Fe1/Bh, pues al igual que el Mo a bajas cargas de W se favorece la formación de especies W_{th} (López, 2017).

De acuerdo con Alvarez (2016), las especies Mo_{th} son más activas que las especies Mo_{oct} . En la Tabla 4.4 se observa que la diferencia en la relación de especies superficiales de Mo es mínima, sin embargo, la diferencia en las especies

superficiales de W es muy grande, por lo tanto, la diferencia en la actividad catalítica se atribuye a la mayor cantidad de especies W_{oct} en Mo8/W8/Fe1/Bh.

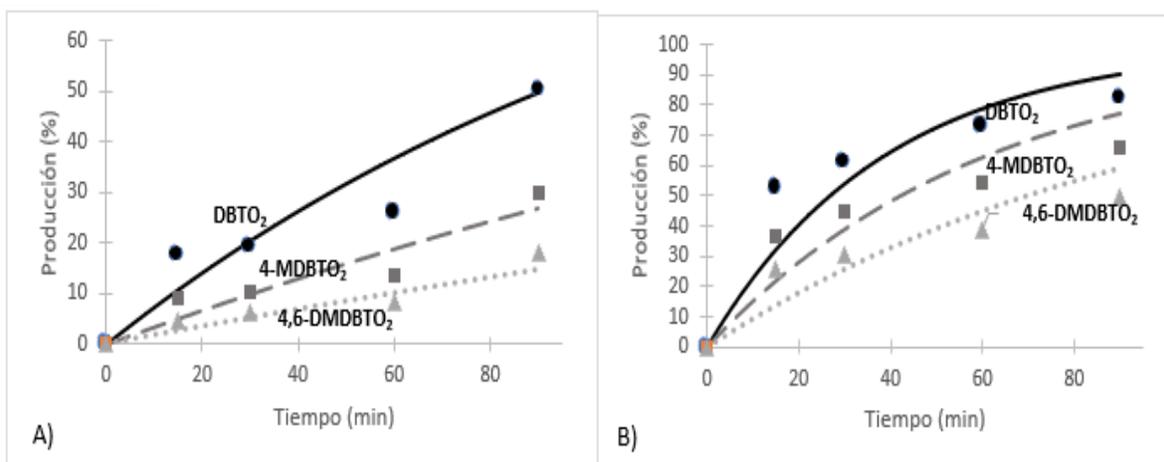


Figura 4.21 Producción de sulfonas: A) Mo4/W4/Fe1/Bh y B) Mo8/W8/Fe1/Bh.

4.2.3.2 Catalizadores parcialmente reducidos

La producción de sulfonas para los catalizadores bimetálicos reducidos con bajo contenido de hierro se presenta en la Figura 4.22. Al comparar con la Figura 4.20 se observa que W4/Fe1/Bh y su homólogo reducido presentan prácticamente la misma actividad catalítica. Mientras que W8/Fe1/Bh900 presenta una actividad catalítica mayor que su homólogo oxidado, alcanzando producciones de DBTO₂, 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂ 10% mayores que para W4/Fe1/Bh.

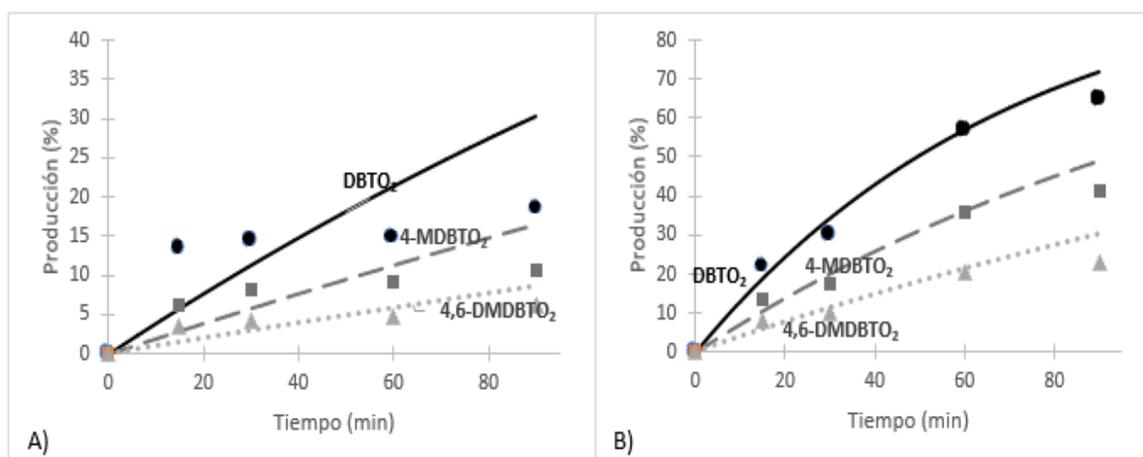


Figura 4.22. Producción de sulfonas: A) W4/Fe1/Bh900 y B) W8/Fe1/Bh900.

La Figura 4.23 presenta la producción de sulfonas para los catalizadores trimetálicos reducidos con bajo contenido de hierro. Se observa que la producción de DBTO₂ es similar para ambos catalizadores, mientras que para 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂, la producción es mayor para Mo8/W8/Fe1/Bh900.

Cabe mencionar que las pruebas de actividad para los catalizadores con baja carga se realizaron aproximadamente 90 días después de su fecha de elaboración y de acuerdo con la literatura (Vázquez, 2016) los catalizadores de tungsteno se desactivan con el tiempo, por lo tanto, las especies de tungsteno se han desactivado. Lo anterior sugiere que la mayor producción de DBTO₂ en Mo4/W4/Fe1/Bh900 es consecuencia de que a bajos contenidos de Mo se tiene una mayor reactividad para DBT y la mayor producción de 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂ en Mo8/W8/Fe1/Bh900 es consecuencia de que a altos contenidos de Mo se tiene una mayor reactividad para 4-MDBT y 4,6-DMDBT (Alvarez, 2016).

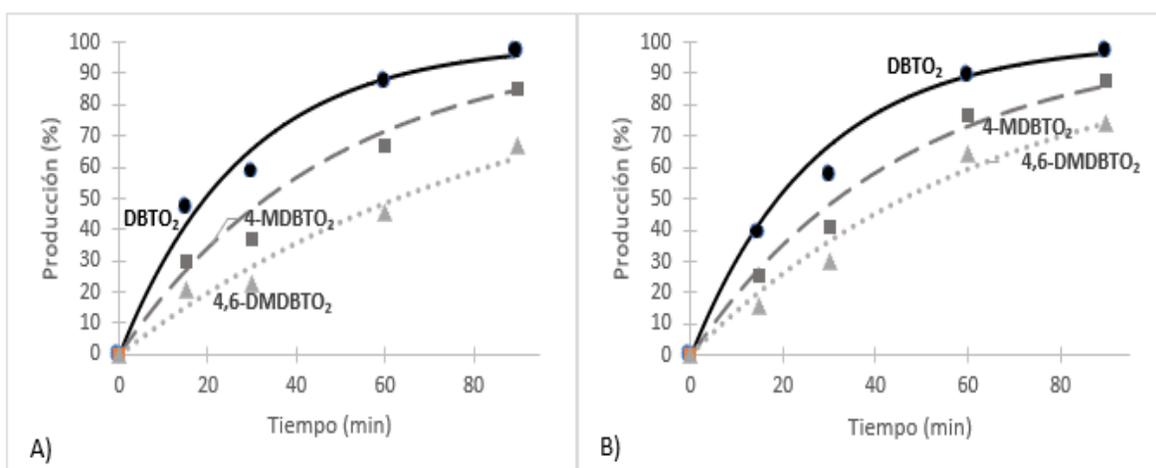


Figura 4.23 Producción de sulfonas: A) Mo4/W4/Fe1/Bh900 y B) Mo8/W8/Fe1/Bh900.

En la Tabla 4.9 se presentan las constantes cinéticas de los catalizadores trimetálicos con bajo contenido de hierro. Como ya se mencionó anteriormente el aumento en el contenido de tungsteno y molibdeno representa un aumento en la actividad catalítica con excepción de la producción de DBT, la cual es mayor para Mo4/W4/Fe1/Bh900, como se discutió anteriormente (Figura 4.23). Los resultados muestran que los catalizadores reducidos presentan los mayores valores de actividad catalítica.

Puede notarse que Mo8/W8/Fe1/Al900 es el más activo de los catalizadores trimetálicos, con excepción de la constante cinética para DBT, la cual es mayor para Mo4/W4/Fe1/Bh900.

Tabla 4.9. Constantes cinéticas de pseudo primer orden de catalizadores trimetálicos con bajo contenido de hierro

Catalizador	K DBT	K 4-MDBT	K 4,6-DMDBT
Mo8/W8/Fe1/Al	0.026	0.016	0.010
Mo4/W4/Fe1/Al	0.007	0.003	0.001
Mo8/W8/Fe1/Al900	0.035	0.022	0.015
Mo4/W4/Fe1/Al900	0.038	0.021	0.011

En la Figura 4.24 se presentan los resultados de la relación O/S para los catalizadores trimetálicos de baja carga. Se puede notar que Mo4/W4/Fe1/Al900 presenta el mayor consumo de oxígeno a pesar de no ser menos activo que Mo4/W4/Fe1/Al900, esto implica que es menos selectivo a la producción de sulfonas.

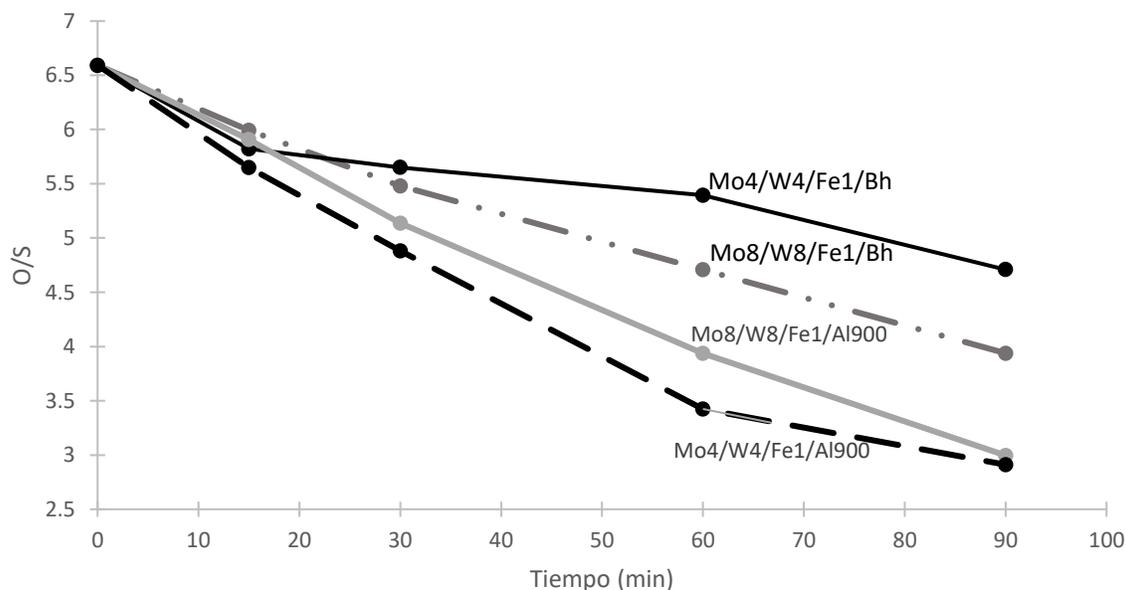


Figura 4.24. Consumo de peróxido de hidrógeno para los catalizadores trimetálicos con bajo contenido de hierro.

4.2.4 Comparación de la actividad catalítica de los catalizadores monometálicos, bimetálicos y trimetálicos

Para poder hacer una comparación es necesario realizar la búsqueda bibliográfica de los catalizadores monometálicos de tungsteno (Vázquez, 2016), monometálicos de molibdeno (Vázquez, 2016; Velázquez, 2017), bimetálicos de Mo y W (Vázquez, 2016) y bimetálicos de Fe y Mo (Velázquez, 2017). Estos catalizadores fueron preparados usando los mismos precursores y bajo las mismas condiciones que los catalizadores preparados en el presente trabajo.

Los resultados para los catalizadores monometálicos de hierro no se presentan debido a que estos no presentan actividad catalítica (Velázquez, 2017).

Los catalizadores monometálicos de tungsteno, al igual que los bimetálicos de Mo y W fueron preparados por impregnación por volumen de poros y soportados en pseudoboehmita versal 300 (Bh).

Los catalizadores monometálicos de Mo y bimetálicos de Mo y Fe fueron preparados por impregnación por exceso de volumen y soportados en alúmina marca Catapal B (CatB).

En la Tabla 4.10 se presenta la nomenclatura de los catalizadores monometálicos y bimetálicos de referencia.

Tabla 4.10. Nomenclatura de los catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Catalizador	Impregnación	Orden de impregnación			Temperatura de reducción (°C)	Contenido (% m/m)		
		1°	2°	Soporte		Mo	W	Fe
W8/Bh (1)	-	-	-	Bh	-	-	8	-
W8/Bh920 (1)	-	-	-	Bh	920	-	8	-
Mo8/CatB (2)	-	-	-	CatB	-	8	-	-
Mo8/CatB900 (2)	-	-	-	CatB	900	8	-	-
Mo8/Fe2/CatB (2)	Sucesiva	Fe	Mo	CatB	-	8	-	2
Mo8/Fe2/CatB900 (2)	Sucesiva	Fe	Mo	CatB	900	8	-	2
Mo8/Fe1/CatB (2)	Sucesiva	Fe	Mo	CatB	-	8	-	1
Mo8/Fe1/CatB900 (2)	Sucesiva	Fe	Mo	CatB	900	8	-	1
W8-Mo8/Bh (1)	Simultánea	-	-	Bh	-	8	8	-
W8-Mo4/Bh (1)	Simultánea	-	-	Bh	-	4	8	-
W8-Mo8/Bh1000 (1)	Simultánea	-	-	Bh	1000	8	8	-
W8-Mo4/Bh1000 (1)	Simultánea	-	-	Bh	1000	4	8	-

(1) Vázquez 2016 y (2) Velázquez 2017

Los catalizadores fueron nominados de acuerdo con el método de preparación (simultánea o sucesiva [separados por un guion o separados por una diagonal respectivamente]), el orden de impregnación de Mo y W, el soporte (Bh o CatB), el contenido de cada uno de los metales y en el caso de los catalizadores reducidos la temperatura de reducción. Por ejemplo: Mo8/Fe1/CatB900 se preparó mediante una impregnación sucesiva, primero de hierro y luego molibdeno, sobre un soporte CatB, con un contenido 1% de Fe y 8% de Mo (m/m) y reducido hasta una temperatura de 900°C.

Las constantes cinéticas obtenidas para los catalizadores monometálicos y bimetálicos de referencia se presentan en la Tabla 4.11. Se puede apreciar que el catalizador monometálico de molibdeno oxidado y reducido presenta una mayor actividad que el de tungsteno. Aunque los resultados para los catalizadores de Mo no son directamente comparables a los de W, debido a que el método de preparación, así como el soporte son distintos.

Los catalizadores bimetálicos de molibdeno y hierro son directamente comparables al catalizador monometálico de molibdeno, debido a que se prepararon bajo el mismo método, se utilizó el mismo soporte y la temperatura de reducción es la

misma. Se puede apreciar un comportamiento sinérgico entre el hierro y el molibdeno, pues las constantes cinéticas de los catalizadores bimetálicos (Mo y Fe) son mayores a la de los monometálicos de Mo, para los catalizadores parcialmente reducidos.

Los catalizadores bimetálicos de tungsteno y molibdeno son los que presentan la mayor actividad catalítica, siendo W8-Mo8/Bh1000 el más activo de los catalizadores presentados en la Tabla 4. Al igual que los catalizadores bimetálicos de Mo y Fe, se observa un comportamiento sinérgico entre el tungsteno y molibdeno. Para ejemplificar lo anterior considere los catalizadores W8/Bh y W8-Mo8/Bh, para el primero se tiene una K DBT de 0.029 1/min mientras que para el segundo se tiene una K DBT de 0.194 1/min.

Tabla 4. 11. Constantes cinéticas de producción de los catalizadores de referencia

Catalizador	Conversión		
	K DBT	K 4-MDBT	K 4,6-DMDBT
W8/Bh	0.029	0.021	0.016
W8/Bh920	0.550	0.030	0.019
Mo8/CatB	0.093	0.047	0.037
Mo8/CatB900	0.082	0.053	0.030
Mo8/Fe2/CatB	0.069	0.039	0.021
Mo8/Fe2/CatB900	0.100	0.076	0.059
Mo8/Fe1/CatB	0.089	0.053	0.030
Mo8/Fe1/CatB900	0.096	0.062	0.050
W8-Mo8/Bh	0.194	0.100	0.050
W8-Mo4/Bh	0.051	0.023	0.011
W8-Mo8/Bh1000	0.767	0.767	0.767
W8-Mo4/Bh1000	0.350	0.145	0.049

En la Tabla 4.12 se presentan las constantes cinéticas para todos los catalizadores preparados en este trabajo. Los catalizadores bimetálicos de hierro y tungsteno se

prepararon variando el método de impregnación. Las constantes cinéticas muestran que el método de preparación adecuado es, impregnar primero el hierro y luego el tungsteno.

Los catalizadores trimetálicos de alta carga de hierro (2%) se prepararon variando el método de impregnación (simultáneo o sucesivo) y el orden de impregnación de Mo y W. En la Tabla 4.12 se observa que el catalizador que presenta una mayor actividad catalítica es Mo8/W8/Fe2/Al-Bh900, esto muestra que el método de preparación adecuado para los catalizadores trimetálicos es, una impregnación sucesiva, impregnando primero el hierro, después el tungsteno y al final el molibdeno.

En la microscopia electrónica de barrido se observa que los catalizadores con alto contenido de hierro presentan aglomeraciones, por lo cual se decidió disminuir la carga de hierro a 1% en un caso y en el otro se redujo la carga de los tres metales a la mitad (Fe 1%, Mo 4% y W 4%), esperando que esto favoreciera la actividad catalítica. Las constantes cinéticas nos muestran que una disminución en la carga representa una disminución en la actividad catalítica.

Al comparar las constantes cinéticas de los catalizadores de referencia (Tabla 4.11) y los catalizadores preparados (Tabla 4.12), se observa que los catalizadores bimetales de molibdeno y tungsteno son más activos que los catalizadores trimetálicos de hierro, molibdeno y tungsteno, siendo W8-Mo8/Bh1000 el que presenta la mayor actividad catalítica. Las constantes cinéticas de W8-Mo8/Bh1000 son mucho mayores a las del catalizador trimetálico más activo (Mo8/W8/Fe2/Bh900), esto significa que la adición de hierro repercute en la actividad catalítica.

Tabla 4.12. Constantes cinéticas de producción de los catalizadores preparados

	Catalizador	Conversión			
		K DBT	K 4-MDBT	K 4,6-DMDBT	
Catalizadores bimetálicos	W4/Fe1/Al	0.004	0.002	0.001	
	W4/Fe1/Al900	0.004	0.002	0.001	
	W8/Fe1/Al	0.008	0.004	0.002	
	W8/Fe1/Al900	0.014	0.008	0.004	
	W8/Fe2/Al	0.035	0.019	0.009	
	W8/Fe2/Al 500	0.069	0.034	0.017	
	W8/Fe2/Al 900	0.067	0.028	0.015	
	Fe2-W8/Al	0.016	0.008	0.004	
	Fe2-W8/Al 500	0.040	0.020	0.010	
	Fe2-W8/Al 900	0.021	0.011	0.006	
	Fe2/W8/Al	0.004	0.002	0.001	
	Fe2/W8/Al 500	0.036	0.013	0.006	
	Fe2/W8/Al 900	0.005	0.002	0.001	
	Catalizadores trimetálicos	Alta carga	W8-Mo8/Fe2/Al-Bh	0.012	0.008
W8-Mo8/Fe2/Al-Bh900			0.046	0.037	0.031
Mo8/W8/Fe2/Al			0.014	0.009	0.006
Mo8/W8/Fe2/Al900			0.110	0.080	0.060
W8/Mo8/Fe2/Al-Bh			0.032	0.020	0.013
W8/Mo8/Fe2/Al-Bh900			0.058	0.037	0.024
Baja carga		Mo8/W8/Fe1/Al	0.026	0.017	0.010
		Mo8/W8/Fe1/Al900	0.035	0.022	0.015
		Mo4/W4/Fe1/Al	0.008	0.004	0.002
		Mo4/W4/Fe1/Al900	0.038	0.021	0.011

4.2.5 Pruebas de actividad de catalizadores añejados

Se realizaron pruebas de actividad a los catalizadores después de prepararlos y para algunos catalizadores se repitieron las pruebas después de un tiempo con el fin de evaluar su estabilidad. Debido a que se ha reportado (Vázquez, 2016) que los catalizadores a base de W se desactivan estando calcinados por lo que los catalizadores preparados podrían presentar un comportamiento similar.

En la Figura 4.25 se presentan las constantes cinéticas de WO_3 másico, calcinado dinámicamente a los 156 y 212 días después de su preparación. Se observa que la

actividad del catalizador disminuye con el paso del tiempo, de esto se infiere que el catalizador era mucho más activo a los pocos días de ser preparado, por lo cual estos resultados no se pueden tomar para hacer comparaciones con la actividad de otros catalizadores, pues se desconoce su actividad catalítica a los pocos días de su preparación.

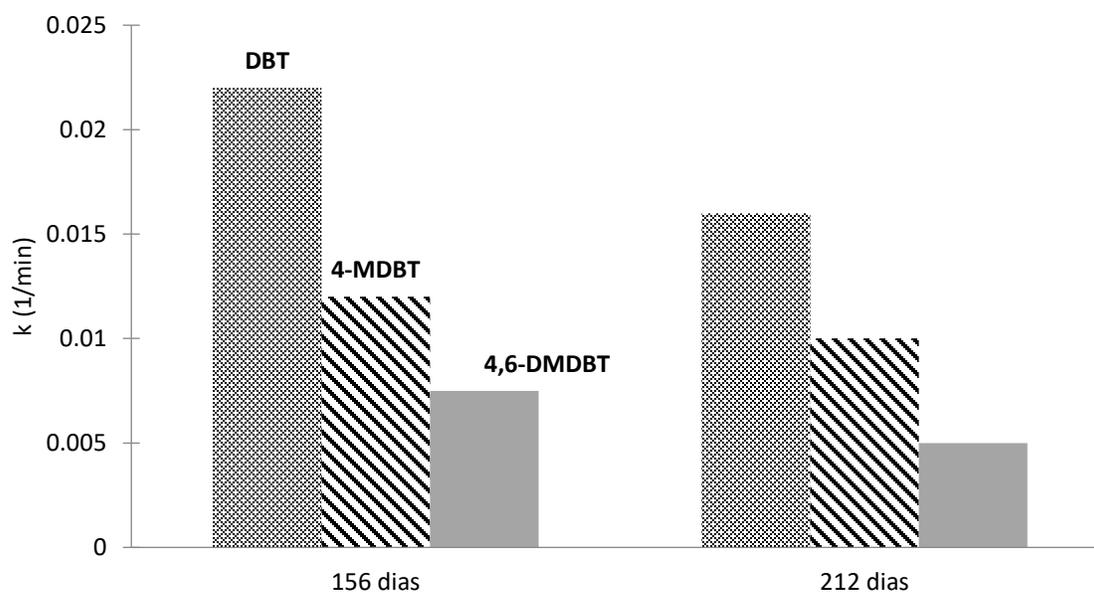


Figura 4.25. Constantes cinéticas de WO_3 másico, calcinado dinámicamente a los 156 y 212 días.

La desactivación del catalizador trimetálico más activo ($Mo_8/W_8/Fe_2/Al_900$) se presenta en termino de constantes cinéticas en la Figura 4.26. Se observa que en los primeros días la actividad del catalizador decrece aceleradamente hasta llegar un punto en el cual la actividad decae lentamente. Cuando han pasado 214 días, la actividad catalítica del catalizador ha disminuido aproximadamente 90%.

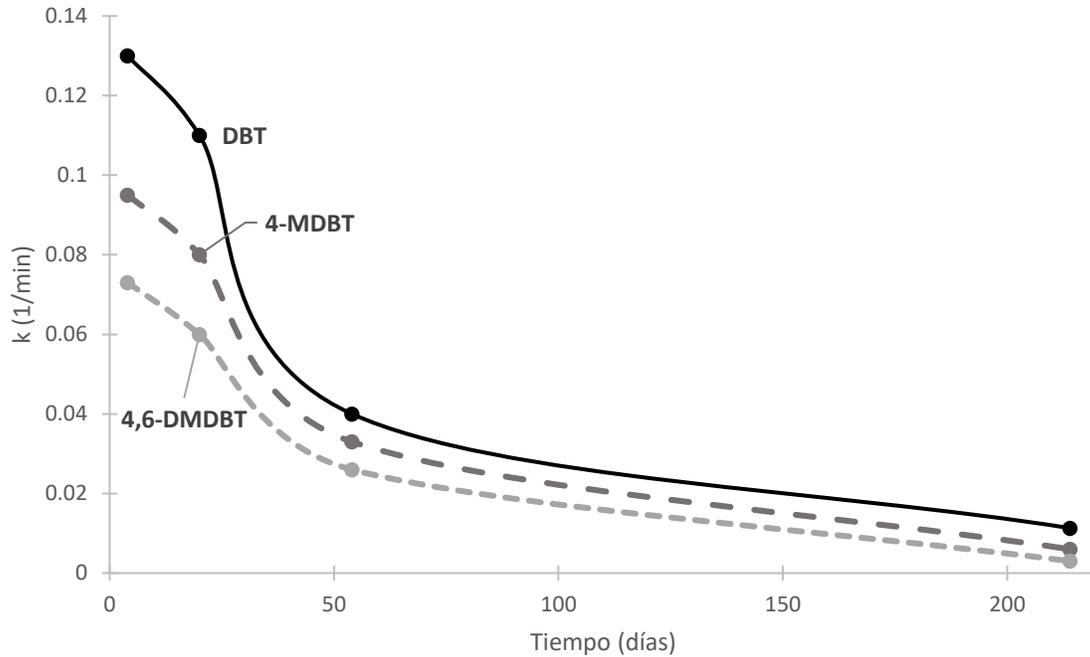


Figura 4.26. Constantes cinéticas de Mo8/W8/Fe2/Al900 a los 4, 20, 54 y 214 días.

La Figura 4.27 presenta los perfiles de TPR de Mo8/W8/Fe2/Al900 a los 3 y 413 días de la fecha de elaboración. Se observa que con el tiempo el perfil de reducción cambia. En la zona de reducción a bajas temperaturas a los 413 días ya no se observan dos picos, sino un pico con un hombro y un mayor consumo de hidrógeno. Respecto a la zona de reducción a altas temperaturas el perfil de reducción presenta el mismo comportamiento, pero un consumo de hidrógeno mayor a los 413 días.

El consumo de hidrógeno mayor y el perfil de reducción diferente a los 413 días que a los 3 días, implica que los procesos de reducción que se presentan son diferentes, esto significa que el catalizador ha sufrido un cambio en la estructura de la superficie. Fogler (2008) sugiere que la desactivación del catalizador en ocasiones se debe al fenómeno de envejecimiento, el cual puede ser, por ejemplo, un cambio gradual en la estructura de la superficie del cristal.

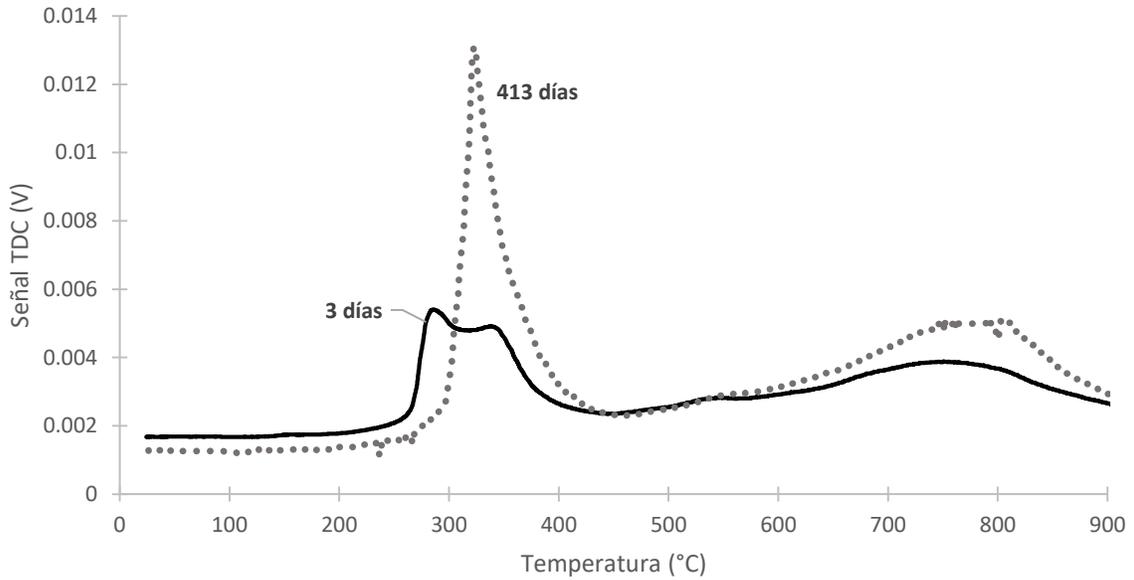


Gráfico 4.27 TPR de Mo8/W8/Fe2/Al900 a los 3 y 413 días de su preparación.

La Figura 4.28 se presenta una comparación de las pruebas de envejecimiento aplicadas a los catalizadores trimetálicos de baja carga (Mo8/W8/Fe1/Bh y Mo4/W4/Fe1/Bh). Se observa que el catalizador con mayor carga de tungsteno y molibdeno presenta una disminución menor en las constantes cinéticas en prácticamente el mismo intervalo de tiempo. La presencia de bajas cargas de Mo y W provocó que la desactivación del catalizador fuera más lenta.

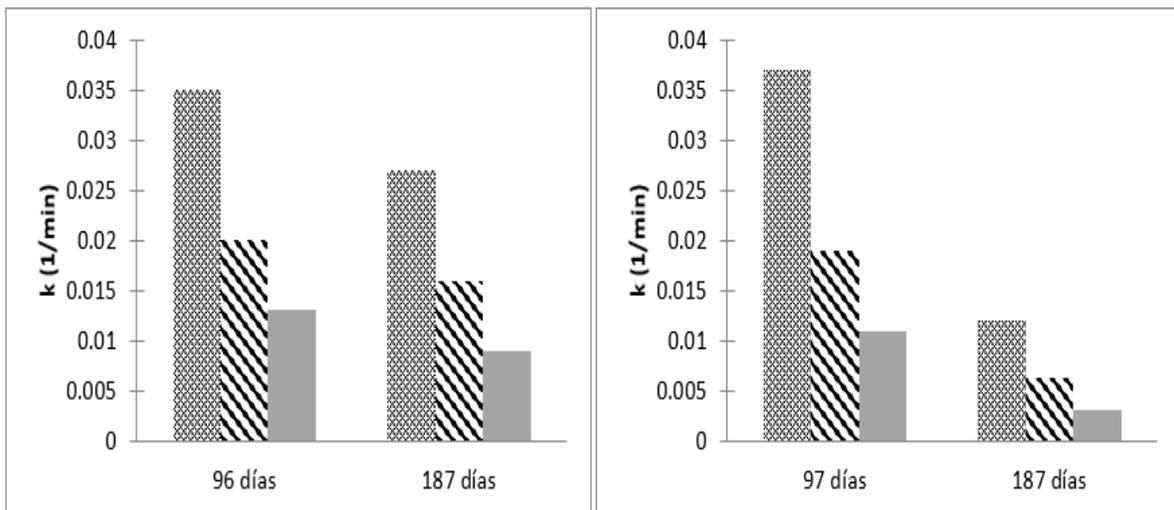


Figura 4.28. Comparación de las pruebas de envejecimiento para: A) Mo8/W8/Fe1/Bh y B) Mo4/W4/Fe1/Bh.

Para contar con más información se realizó la búsqueda bibliográfica de pruebas de envejecimiento para catalizadores bimetálicos de tungsteno y molibdeno (Vázquez, 2016).

Las constantes cinéticas de conversión (k_a) y producción (k_s) de W8-Mo4/Bh1000 y W8-Mo8/Bh a diferentes tiempos, se presentan en la Tabla 4.13 y 4.14, respectivamente.

Tabla 4.13. Constantes cinéticas de conversión y producción de W8-Mo4/Bh1000 a los 5 y 153 días (Vázquez, 2016).

	k_a		k_s	
		(1/min)		(1/min)
5días	DBT	0.35	DBTO2	0.31
	4-MDBT	0.1447	4-MDBTO2	0.155
	4,6DMDBT	0.049	4,6-DMDBTO2	0.094
153días	DBT	0.0649	DBTO2	0.0768
	4-MDBT	0.0411	4-MDBTO2	0.0243
	4,6DMDBT	0.0233	4,6-DMDBTO2	0.0081

Tabla 4.14. Constantes cinéticas de conversión y producción de W8-Mo8/Bh a los 2 y 99 días (Vázquez, 2016).

	k_a		k_s	
		(1/min)		(1/min)
2días	DBT	0.194	DBTO2	0.169
	4-MDBT	0.100	4-MDBTO2	0.068
	4,6-DMDBT	0.050	4,6-DMDBTO2	0.068
99días	DBT	0.101	DBTO2	0.121
	4-MDBT	0.057	4-MDBTO2	0.061
	4,6-DMDBT	0.039	4,6-DMDBTO2	0.036

Comparando la Tabla 4.13 y 4.14 se observa que los catalizadores bimetálicos de molibdeno y tungsteno al igual que los catalizadores trimetálicos, se desactivan con el paso del tiempo y que altas cargas de Mo y/o W la desactivación es menor.

4.3 Discusión general

Primero se estudió el método (sucesivo o simultáneo) y el orden de impregnación para los catalizadores bimetálicos de hierro y tungsteno. Las pruebas de actividad muestran que el método adecuado de impregnación es una impregnación sucesiva, impregnando primero el hierro y después el tungsteno. Por otra parte, se observa que los catalizadores parcialmente reducidos a 500 °C presentan la mayor actividad catalítica.

Haciendo uso de los resultados sobre los catalizadores bimetálicos de tungsteno y las referencias de catalizadores bimetálicos de Mo-W y Mo-Fe, se decidió elaborar los catalizadores trimetálicos impregnando primero el hierro, posteriormente se impregnó el molibdeno y tungsteno variando el método de impregnación (sucesivo o simultáneo) y el orden de impregnación. La carga nominal de estos catalizadores fue de Mo 8%, W 8% y Fe 2% (m/m).

La carga de 8% de Mo corresponde a 2.13 átomos Mo/nm² y la monocapa reportada corresponde a 2.8 átomos Mo/nm² (Mestl et al., 1998), por lo tanto, la carga de Mo corresponde a una cobertura de la monocapa del 76%. La carga de 8% de tungsteno corresponde a 1.23 átomos W/nm² y la monocapa reportada corresponde a 2.9 átomos W/nm² (López, 2017), en consecuencia, la carga de W corresponde a 42% la monocapa. Entonces, aun sin tomar en cuenta la cobertura de hierro, los catalizadores trimetálicos con alto contenido de hierro tiene una carga metálica que excede la monocapa. Esto es consistente con las micrografías, en las cuales se nota la presencia de aglomeraciones en la superficie del catalizador.

Los resultados de contenido obtenido a partir de las técnicas TPR y análisis SEM-EDX demuestran que el contenido real es mayor al teórico, consecuencia de errores experimentales. Por lo tanto, la cobertura de la monocapa es mucho mayor al 100% y es de esperarse la presencia de cristales en la superficie del catalizador

Las pruebas de actividad catalítica de los catalizadores trimetálicos con alto contenido de hierro demuestran que el método adecuado para la preparación del

catalizador es una impregnación sucesiva, impregnando primero tungsteno y al final molibdeno.

Tomando en cuenta la evidente formación de cristales en los catalizadores con alto contenido de hierro, se decidió preparar un nuevo lote de catalizadores trimetálicos con un bajo contenido de hierro y variar el contenido de molibdeno y tungsteno.

La carga de 4% de Mo corresponde a 1.065 átomos Mo/nm² y una cobertura de la monocapa del 38%. La carga de 4% de tungsteno corresponde a 0.615 átomos W/nm² que equivale a 21% la monocapa. Tomando en cuenta estos dos metales se tiene una cobertura de la monocapa del 59 %.

Los resultados de micrografías muestran que no hay aglomeraciones en la superficie del catalizador, lo anterior sugiere, que aun con la carga de hierro del 1% no se logra la cobertura de la monocapa.

Los resultados de contenido obtenido a partir de las técnicas TPR y análisis SEM-EDX demuestran que el contenido real es similar al teórico, con excepción del molibdeno, debido a un error en el dato de la pureza de la sal precursora.

La relación de especies superficiales obtenidas por TPR muestra que a altas cargas de Mo y W se favorece la formación de especies Mo_{oct} y W_{oct}. La relación Mo_{oct}/Mo_{th} aumenta muy poco con el aumento de la carga a diferencia de la relación W_{oct}/W_{th}, la cual aumenta significativamente con un aumento en la carga.

Las pruebas de envejecimiento muestran que durante los primeros días la actividad catalítica de los catalizadores trimetálicos decrece aceleradamente hasta llegar a un punto donde comienza a decrecer lentamente. Los resultados de TPR en las pruebas de envejecimiento demuestran que la desactivación del catalizador se debe a un reordenamiento en la superficie.

Por lo tanto, los resultados de actividad catalítica de los catalizadores con alto contenido de hierro no son comparables con los resultados de actividad catalítica de los catalizadores con bajo contenido de hierro, pues las pruebas de actividad fueron realizadas a los 20 y 96 días, respectivamente. Por esta razón se hace el

análisis del efecto de la carga de molibdeno y tungsteno solo con los catalizadores con bajo contenido de hierro

Las pruebas de actividad de los catalizadores de baja carga de Fe demuestran que el catalizador con mayor carga de Mo y W (Mo₈/W₈/Fe₁/Bh) presenta una mayor actividad catalítica. Aunque para este catalizador la relación Mo_{oct}/Mo_{th} es mayor, la cantidad de especies Mo_{th} es mayor que para Mo₄/W₄/Fe₁/Bh. De acuerdo con Alvarez, (2017); López, (2017) las especies Mo_{oct} y W_{th} son más activas en la reacción de ODS.

El catalizador con mayor contenido de Mo y W (Mo₈/W₈/Fe₁/Bh) de la serie de catalizadores con bajo contenido de hierro, además de presentar una mayor actividad catalítica, también presenta una mayor resistencia a la desactivación.

Los resultados de las pruebas de actividad catalítica muestran que en general los catalizadores parcialmente reducidos presentan una actividad catalítica mayor a la de sus similares oxidados.

CONCLUSIONES

Este trabajo se enfocó en estudiar el método de preparación adecuado para catalizadores a base de Mo, W y Fe soportados en alúmina y/o pseudoboehmita versal 300.

Los resultados de actividad catalítica y caracterización de los catalizadores trimetálicos con alto contenido de hierro mostraron que el método adecuado de preparación es una impregnación sucesiva, impregnando primero el hierro, posteriormente el tungsteno y finalmente el molibdeno, debido a que se evita la interacción directa entre el hierro y el molibdeno en el proceso de calcinación. Al calcinar hierro y molibdeno es posible que se forme ferrimolibdita, evitando la formación de especies Mo_{th} , las cuales presentan una mayor contribución en la actividad catalítica que las especies Mo_{oct} .

Respecto a los resultados de los catalizadores trimetálicos con bajo contenido de hierro, se observa que un aumento en el contenido de W y Mo favorece la formación de especies Mo_{oct} y W_{oct} . Por el contrario, a bajas cargas se favorece la formación de especies Mo_{th} y W_{th} . Además, el catalizador con mayor carga de Mo y W es el que presenta una actividad catalítica mayor. Por lo tanto, el catalizador con la mayor actividad catalítica es el que tiene la mayor relación W_{oct}/W_{th} y Mo_{oct}/Mo_{th} . La relación de las especies de molibdeno aumenta ligeramente cuando se aumenta la cantidad de Mo y/o W a diferencia de la relación de especies de tungsteno la cual aumenta significativamente.

El catalizador con mayor actividad catalítica en el presente trabajo fue $Mo_8/W_8/Fe_2/Al_900$, el cual disminuyó la cantidad de compuestos azufrados en el reactor de 609 ppm a prácticamente 0 ppm a los 90 minutos de reacción. Aunque el catalizador logró la conversión del 100% de DBT's, no es selectivo a la producción de sulfonas pues se necesitó más del doble de la relación estequiométrica del agente oxidante.

Al comparar las constantes cinéticas de los catalizadores bimetálicos de referencia (de W y Mo) con los catalizadores trimetálicos de Mo, W y Fe, se observa que los catalizadores bimetálicos poseen una actividad catalítica mucho mayor, esto indica que la adición de hierro repercute negativamente en la actividad catalítica. Las pruebas de propiedades texturales muestran que la adición de hierro provoca un aumento en el área superficial del catalizador. Con estos resultados se llega a la conclusión de que el hierro no es un promotor, sino un aditivo en el proceso de ODS, el cual ayuda a mejorar las propiedades texturales del catalizador.

Las pruebas de actividad realizadas a diferentes tiempos de almacenamiento para algunos catalizadores partiendo del día de su preparación, reflejan que los catalizadores trimetálicos al igual que los catalizadores bimetálicos de tungsteno y molibdeno se desactivan con el tiempo (Velázquez, 2016). La desactivación ocurre de manera acelerada en los primeros días y lentamente después de los 60 días aproximadamente. Los resultados de TPR a diferentes tiempos de preparación indican que la desactivación es ocasionada por un reordenamiento estructural de la superficie del catalizador.

Debido a que la finalidad del proceso ODS estudiado, es implementarlo industrialmente mediante un proceso continuo, no es recomendable utilizar catalizadores que se desactiven en más de un 50% en los primeros días de vida.

REFERENCIAS

- M. Alvarez-Amparán, (2016) Catalizadores a base de Mo y V para la desulfuración de dibenzotiofenos con peróxido de hidrógeno o terbutil hidroperóxido (tesis de doctorado en ingeniería química) Facultad de Química, UNAM, México.
- M. Alvarez-Amparán, L. Cedeño-Caero, *Catal Today*, 282 (2017) 133-139.
- M. Alvarez-Amparán, J. Gomeztagle-Rodríguez, L. Cedeño-Caero, *Superficies y vacío* 28 (2) (2015) 40-47.
- F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, *Appl. Catal.*, A176 (1999) 189-199.
- I. Babich, J. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607-631.
- BP Energy Outlook, BP (2018).
- J. Campos-Martin, M. Capel-Sanchez, P. Pérez-Presas, J. Fierro, *J. Chem. Technol. Biotechnol* 85 (2010) 879-890.
- L. Cedeño Caero, M. Alvarez-Amparán, *React. Kinet. Mech. Catal.* 113 (1) (2014) 115–131.
- L. Cedeño Caero. Aplicaciones selectas de catálisis. Catalizadores para desulfuración de combustibles. Sarbrücken, Saarland 2013. Editorial Académica Española. (pp 51-81).
- J. A De los Reyes, J. N. Diaz de Leon, A. Montesinos. Aplicaciones selectas de catálisis. Introducción: Diseño y selección de catalizadores. Sarbrücken, Saarland 2013. Editorial Académica Española. (pp 7-26).
- J. Del Río, G. Durán, A. Orjuela, F. Sánchez, C. Guerrero, *Rev. Ing. Inv.*, 27 (1) (2007) 19-24.
- X. Doménech. Química atmosférica: origen y efectos de la contaminación. Miragüano Ediciones, Madrid 1991.
- H. Scott Fogler, Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, 4ª edición, Pearson educación México 2008.

- J. Garcia-Gutiérrez, G. fuentes, M. Hernández-Terán, P. García, F. Murrieta-Guevar, F. Jiménez-Cruz, *Appl. Catal*, A334 (2008) 366-373.
- J. Garcia-Gutiérrez, I. Lozano, F. Hernández-Terán-Pérez, G. Laredo, F. Jiménez-Cruz, *Recent Pat. Chem. Eng* 5 (2012) 174-196.
- H. Gomez, L. Cedeño, *Int. J. Chem. React. Eng* 3 (2005) A28.
- G. Heinrich & S. K. Petroleum refining conversion processes. *Hydrotreating* (Vol. 3, pp. 534-536): Editions Technic, Paris 1998.
- Honeywell UOP (2012), consultado el 04/04/18, <https://goo.gl/LwzLYu>
- J. Horsley, I. Wachs, J. Brown, G. Vía, F. Hardcastle, *J. Phys. Chem* 91 (1987) 4014-4020.
- Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F. Shahrani, A. Hajji, O. Koseoglu, *Catal. Rev.* 53, 199 (2011) 199-255.
- E. Ito, J. Rob van Veen, *Catal Today* 116 (2006) 446-460.
- G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal Today* 41 (1998) 207-219.
- G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, A. Zecchina, *Catal Today* 34 (1997) 307-327.
- M. López, (2017) *Catalizadores anfílicos para desulfuración oxidativa* (tesis de maestría en ingeniería química) Facultad de Química, UNAM, México.
- R. López, A. Agudo, *Appl Catal A-Gen*, 202 (2000) 23-35.
- R. López, F. Llambias, A. Agudo, *Appl Catal*, 74 (1991) 125-136.
- F. Mjalli, O. Ahmed, T Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, I. AlNashef. *Rev. Chem. Eng* 30 (2014) 337-378.
- G. Mestl, T.K.K. Srinivasan, *Catal. Rev.* 40 (4) (1998) 451-570.
- Norma oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016. Especificaciones de calidad de petrolíferos.
- NPTEL Courses, consultado el 15/03/18, <https://goo.gl/zE3MV5>
- E. Ogata, Y. Kamiya, N. Ohta, *J. Catal* 29 (1973) 296-307.
- A. Pineau, N. Kanari, I. Gaballah, *Thermochimica Acta* 447 (2006) 89-100.

- M. Ramírez-Corredores, P. Abhijeet. Biocatalysis in oil refining. Studies in surface science and catalysis (Vol. Volume 164, pp. 9-63): Elviesier.
- L. Ramírez-Verdusco, J. De los Reyes, E. Torres-García. Ind. Eng. Chem. Res 47 (2008) 5353-5361.
- J. Regalbuto, H. Jin-Wook, Catal. Lett. 29 (1994) 189–207.
- J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. Everett, J. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K. Sing, K. Unger, Pure & Appl. Chem. 66 (8) (1994) 1739-1758.
- L. Salvati, L. Makovsky, J. Stencel, F. Brown, D. Hercules, J. Phys. Chem 85 (1981) 3700-3707.
- C. Song. Catal Today, 86 (2003) 211-263.
- L. Tolentino, R. Reyes, L. Cedeño, Superficies y vacío 28 (4) (2015) 102-107.
- V. Vanrysselberghe & G. Froment, Ind. Eng. Chem. Res 35 (10) (1996) 3311-3318.
- J. Vázquez (2016) Estudio de desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos con catalizadores bimetálicos de W y Mo (tesis de licenciatura en ingeniería química) Facultad de Química, UNAM, México.
- A. Velázquez (2017) Catalizadores bimetálicos de óxidos de Fe y Mo en la desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos (tesis de licenciatura en ingeniería química) Facultad de Química, UNAM, México.
- M. Vuurman, I. Wachs, J. Phys. Chem 96 (1992) 5008-5016.
- M. Vuurman, D. Stufkens, A. Oskam, G. Deo, I. Wachs, J. Chem. Soc., Faraday Trans 92 (1996) 3259-3265.
- G. Waldo, M. Carlson, J. Moldowan. K. Peters & J. Penner-Hahn. Geochimica et cosmochimica Vol 55 (1991) 801-814.
- O. Wimmers, P. Arnoldy, J. Moulijn, J. Phys. Chem 90 (1986) 1331-1337.
- Y. Yang, G.Lv, L. Deng, B. Lu, J. Li, J Zhang, J, Shi, S. Du. Journal of cleaner production 161 (2017) 422-430.
- J. Xiao, L. Wu, Y. Wu, B. Liu, L. Dai, Z. Li, Q. Xia, H. Xi, Appl. Energy 113 (2014) 78-85.
- M. Zhang, W.Zhu, S.Xun, H. Li, Q. Gu, Z. Zhao, Q. Wang, Chem. Eng. J 220 (2013) 328-336.

- H. Zhang, J. Shen, X. Ge, *J. Solid State Chem.*, 117 (1995) 127-135.
- J. Zielinsky, I. Zglinicka, L. Znak, Z Kaszukur, *Appl. Catal.* 381 (2010) 191-196.

Apéndices

Apéndice 1. Reducción a temperatura programada

Para obtener los catalizadores reducidos se tomaron muestras de aproximadamente 0.25 gramos de los catalizadores y fueron sometidos a reducción a temperatura programada (TPR) hasta una temperatura de 900 °C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. A partir de esto se obtiene un termograma que muestra el consumo de hidrógeno de manera indirecta (como señal TCD) en función de la temperatura. El área bajo la curva es proporcional a la cantidad de la especie química presente en el catalizador.

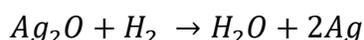
Se tomó como referencia el TPR de Ag₂O porque éste se reduce en su totalidad y con ello se puede conocer la cantidad de hidrógeno necesario para la reducción.

Factor de reducción (Fred)

El factor de reducción es una relación entre el área y el número de moles de hidrógeno necesarios para reducir el compuesto en su totalidad, de esta manera se obtuvo el porcentaje de oxidación de los compuestos analizados.

$$F_{red} = \frac{mol H_2}{Área Ag_2O}$$

Conforme a la siguiente reacción, la relación estequiométrica entre el Ag₂O y H₂ es 1:1.



Para el TPR se utilizaron 55 mg de Ag₂O, por lo tanto

$$mol H_2 = g_{iniciales} Ag_2O \times \frac{mol Ag_2O}{231.74g Ag_2O} \times \frac{mol H_2}{mol Ag_2O}$$

$$mol H_2 = 0.055g Ag_2O \times \frac{mol Ag_2O}{231.74g Ag_2O} \times \frac{mol H_2}{mol Ag_2O} = 2.37 \times 10^{-4} mol H_2$$

El área bajo la curva obtenida a partir del termograma fue de 0.18516 V °C, de esta forma obtenemos:

$$F_{red} = \frac{0.00023744 mol H_2}{0.18586 V °C} = 0.00127751 \frac{mol H_2}{V °C}$$

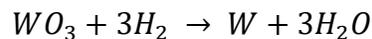
Conociendo el factor de reducción y el área bajo la curva para el tungsteno, se calculó la cantidad de moles de hidrógeno que reaccionó con tungsteno.

El área de reducción de tungsteno fue de 0.273 V °C.

$$mol H_2 = \text{Área } W \times F_{red}$$

$$mol H_2 = (0.273 V °C) \times 0.00126487 = 0.00034531 mol H_2$$

La reacción de reducción que se lleva a cabo es la siguiente:



La relación estequiométrica de la reacción es 1:3, entonces los moles de WO₃ son un tercio de los de hidrógeno.

$$gWO_3 = 0.0001151 mol * 231.84 \frac{g WO_3}{mol} = 0.026685 g WO_3$$

$$W_{soportado} = 0.026685 g WO_3 \times \frac{183.84g W}{231.84g WO_3} \times \frac{1}{0.25g cat} \times 100 = 8.46\%$$

Consumo de hidrógeno por especies

El consumo de hidrógeno por especies se obtuvo a partir de la deconvolución de los perfiles de reducción, haciendo uso del factor de reducción y el área bajo la curva correspondiente a la especie de la cual se desea conocer el consumo de hidrógeno.

La Figura A1 muestra la deconvolución de la de la zona de reducción a alta temperatura del TPR de Mo8/W8/Fe1/Bh900. En esta zona se presentan cuatro procesos de reducción: 1) la reducción de las especies octaédricas de Mo (Mo_{oct}^{4+a})

Mo_{oct}⁰), 2) la reducción de las especies tetraédricas de Mo (Mo_{th}⁶⁺a Mo_{th}⁴⁺), 3) la reducción de las especies W_{oct} y 4) la reducción de las especies W_{th}. (Salvati et al., 1981; Horsley et al., 1987).

El area bajo la curva del pico correspondiente a las especies tetraedricas de Mo fue de 0.0708 V°C.

$$mol H_2 = \text{Área } W \times F_{red}$$

$$mol H_2 = (0.0708 V^\circ C) \times 0.00126487 \frac{mol H_2}{V^\circ C} = 0.00008955 mol H_2$$

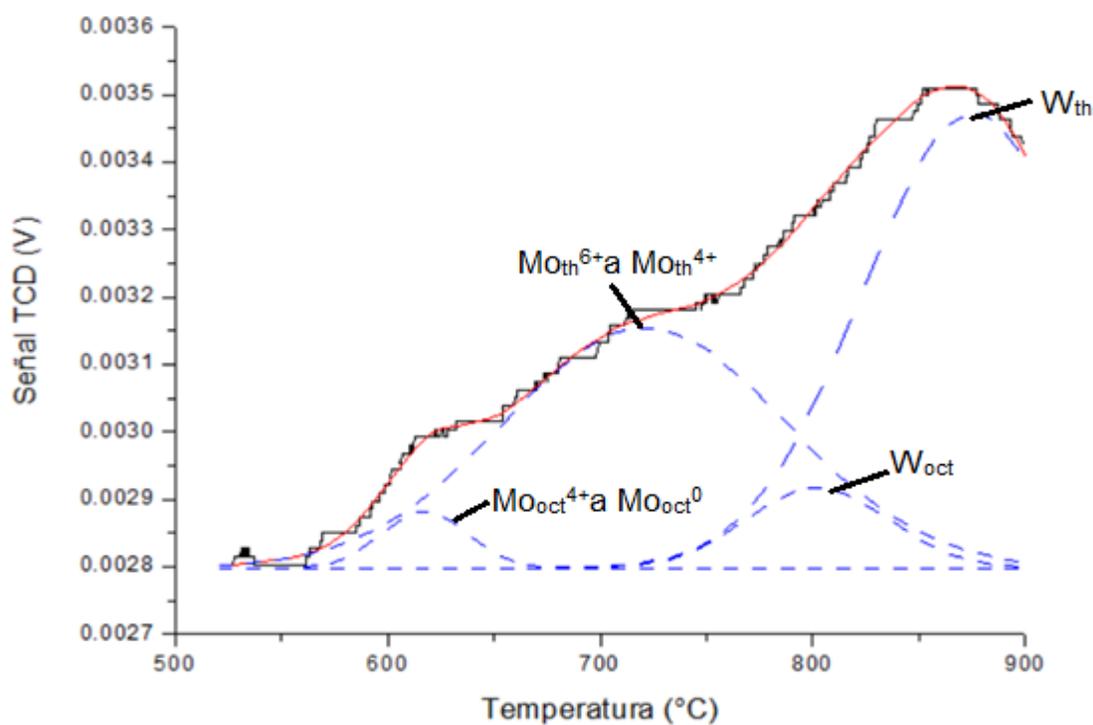


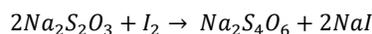
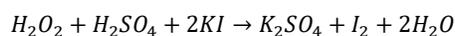
Figura A1. Perfil de reducción en la zona de alta temperatura de Mo8/W8/Fe1/Bh. Se muestra la deconvolución de las diferentes especies que forman el patrón de reducción.

Apéndice 2. Yodometría

La yodometría es una técnica que se utiliza para conocer la cantidad de agente oxidante (H_2O_2) presente en el sistema de reacción. En la yodometría se realiza una valoración indirecta dado que el agente oxidante reacciona con yoduros para dar lugar al yodo, el cual, es valorado con tiosulfato de sodio.

Al conocer el volumen consumido de $Na_2S_2O_3$ así como su concentración es posible determinar la cantidad de I_2 generado y por lo tanto la cantidad de agente oxidante que reaccionó con el yoduro de potasio.

Las reacciones que toman lugar en la yodometría son las siguientes:



Las siguientes sustancias fueron utilizadas en la yodometría:

- Yoduro de potasio [0.24 M]: Se disolvieron 4 gramos de KI en 100 mL de agua destilada.
- Tiosulfato de sodio [0.013 M]: Se disolvieron 1.608 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ en 500mL de agua destilada. Esta solución se hace con agua hervida.
- Ácido sulfúrico 1:20 vol.: Se preparó disolviendo 50 mL de H_2SO_4 concentrado en 1L de agua destilada.
- Heptamolibdato de amonio 20% (m/m): Se disolvieron 20 Gramos de heptamolibdato de amonio en 100 mL de agua destilada.
- Solución de almidón: Se preparó disolviendo 0.1 g de almidón en 50 mL de agua destilada hirviendo, la solución se deja en ebullición por un tiempo y posteriormente se deja enfriar.
- Blanco de H_2O_2 : Se disolvieron 0.5 mL de H_2O_2 en 50 mL de agua destilada.

La metodología para realizar la yodometría se presenta a continuación:

En un matraz Erlenmeyer se agregan:

- 20 mL de H_2SO_4 1:20 vol.
- 2.5 mL de KI [0.24 M]
- 3 gotas de molibdato de amonio
- La muestra del reactor, alícuota de 0.5 mL

La solución del matraz se titula con tiosulfato de sodio hasta obtener un color amarillo tenue, en ese momento se agregan unas gotas del afinador (almidón) y se continúa valorando hasta que la solución se torne transparente.

Por medio de la titulación del blanco se conoce el volumen necesario de tiosulfato de sodio para titular el agente oxidante contenido en el reactor al tiempo cero, lo cual permite seguir la descomposición del agente oxidante y determinar si es necesaria la adición de éste.

Se realizaron pruebas complementarias para estudiar el efecto de la temperatura y la adición de catalizador en la descomposición de peróxido de hidrógeno. La reacción se llevó a cabo en un reactor por lotes (un matraz de bola de 3 bocas con chaqueta) con 50 mL de acetonitrilo y 0.5 mL de peróxido de hidrógeno a agitación y temperatura constante (60°C).

La primera prueba se llevó a cabo sin catalizador y en la segunda se adiciono 0.1g de Mo8/W8/Fe2/Al900.

La tabla A1 muestra el efecto de la temperatura en la descomposición de peróxido de hidrógeno a una temperatura de 60°C. Se puede apreciar que un aumento en la temperatura no afecta significativamente a la descomposición de peróxido de hidrógeno.

Tabla A1. Efecto de la temperatura en la descomposición de H₂O₂

Tiempo (min)	mmol H ₂ O ₂
0	4.977
15	4.924
30	4.924
60	4.859
90	4.794

En la tabla A2 se presenta el efecto de la temperatura aunado a la adición de catalizador (Mo8/W8/Fe2/Al900) en la descomposición de peróxido de hidrógeno. Se observa que el catalizador acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno.

Tabla A2. Efecto de la temperatura y adición del catalizador en el consumo de H₂O₂

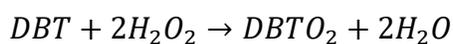
Tiempo (min)	mmol H ₂ O ₂ en el reactor
0	4.9772
15	3.8873
30	3.3042
60	2.7859
90	2.0732

Apéndice 3. Cinética de pseudo-primer orden para ODS

La reacción de ODS fue estudiada por medio de una cinética de pseudo-primer orden con el fin de hacer una comparación de la actividad catalítica de los catalizadores estudiados.

A continuación, se exponen las suposiciones tomadas para llegar a la representación cinética de pseudo-primer orden.

Reacción irreversible elemental:



La siguiente ecuación expresa la rapidez de la reacción, donde la reacción es de primer orden con respecto al DBT y de segundo orden con respecto al peróxido de hidrógeno.

$$r_{DBT} = k' C_{DBT} C_{H_2O_2}^2$$

Considerando que el peróxido de hidrogeno se encuentra en exceso, podemos considerar que la concentración se mantiene constante a lo largo del experimento.

$$r_{DBT} = k C_{DBT}$$

Utilizando la ecuación de diseño de un reactor por lotes se tiene que:

$$-\frac{dC_{DBT}}{dt} = k C_{DBT}$$

Integrando, se obtiene la ecuación de una recta:

$$\ln\left(\frac{C_{DBT(0)}}{C_{DBT}}\right) = kt$$

Las líneas de tendencia que se observan en los gráficos de conversión de DBT's y producción de sulfonas se obtuvieron a partir de la siguiente función:

$$E1) \text{ Conversión o producción} = (1 - e^{-Kt}) * 100$$

La conversión de DBT's y producción de sulfonas experimental se calculó haciendo uso de la concentración inicial y la concentración a los minutos 15, 30, 60 y 90 de DBT's.

$$E2) \text{ Conversión} = \left(\frac{C_{DBT(0)} - C_{DBT(t)}}{C_{DBT(0)}} \right) * 100$$

$$E3) \text{ Producción} = \left(\frac{C_{sulfona(t)}}{C_{DBT(0)}} \right) * 100$$

Donde:

$$C_{DBT(0)} = \text{Concentración inicial de DBT}$$

$$C_{DBT(t)} = \text{Concentración de DBT al tiempo (t)}$$

$$C_{sulfona(t)} = \text{Concentración de sulfona al tiempo (t)}$$

La Figura A2 presenta la producción de Mo8/W8/Fe2/Al900. Se muestran los puntos obtenidos experimentalmente haciendo uso de la ecuación E3, también se muestran las líneas de tendencia obtenidos a partir de la función E1. La constante cinética de pseudo primer orden se obtuvo ajustando la línea de tendencia a los valores obtenidos experimentalmente. De esta manera las constantes cinéticas de pseudo primer orden que proporcionan un mejor ajuste son: K DBT=0.11, K 4-MDBT=0.08 y K 4,6-DMDBT=0.06 (1/min).

Para las constantes cinéticas de conversión se sigue el mismo procedimiento haciendo uso de la ecuación E2 en lugar de E3.

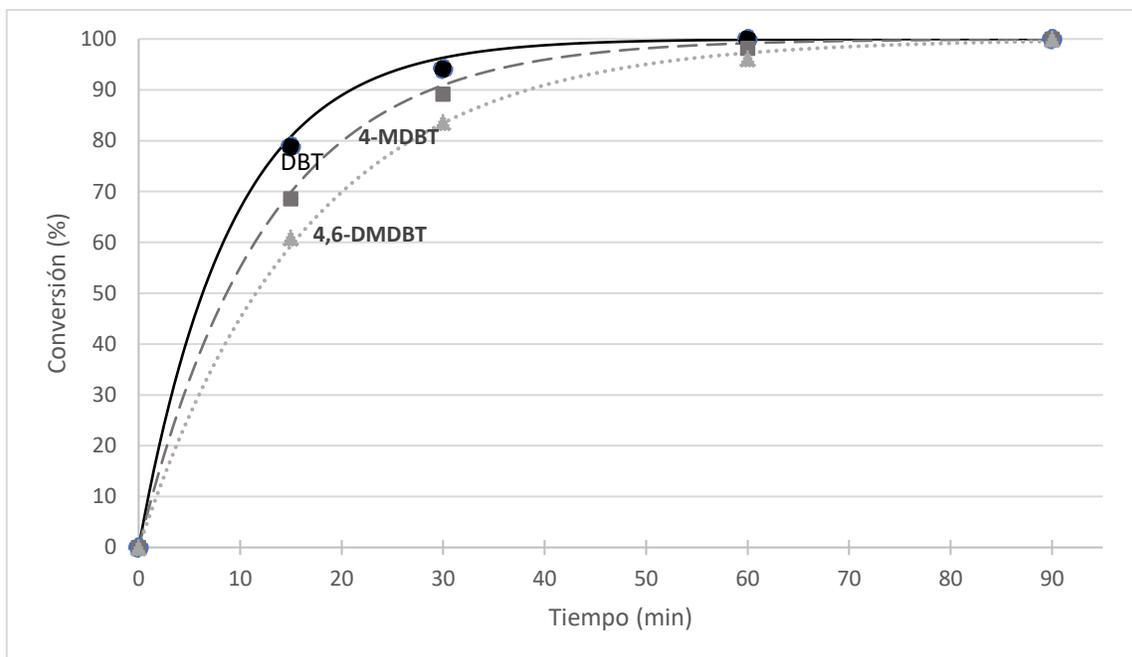


Figura A2. Producción de DBT's de Mo8/W8/Fe2/Al900.